BEITRAG ZUR KENNTNISS

DER

IMIDOAETHER UND AMIDINE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

GUSTAV LUCKENBACH

AUS

MEIDERICH IN RHEINPREUSSEN.

FREIBURG IN BADEN

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN

1884.

BEITRAG ZUR KENNTNISS

DER

IMIDOAETHER UND AMIDINE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

GUSTAV LUCKENBACH

AUS

MEIDERICH IN RHEINPREUSSEN.

FREIBURG IN BADEN

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN

1884.

Seinen theuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet

vom **Verfasser.**

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0063

Dass Nitrile durch verdünnte Mineralsäuren und Alkalien in Säuren übergeführt werden, ist seit ungefähr 50 Jahren bekannt und zwar wurde diese Thatsache zuerst an dem Hauptrepräsentanten aller Nitrile, an der Blausäure, entdeckt. Im Jahre 1832 machten Ph. L. Geiger[1]) und J. Pelouze[2]) unabhängig von einander die Beobachtung, dass Cyankalium in wässriger Lösung beim Erhitzen in Ammoniak und ameisensaures Kalium zersetzt werde. J. Pelouze fand ferner, dass auch reine Blausäure durch die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure dieselbe Zersetzung erleide. Auch bestätigte er die schon längere Zeit vorher von Doebereiner gemachte Beobachtung, dass man in umgekehrter Weise aus der Ameisensäure die Blausäure gewinnen könne, wenn man das Ammoniumsalz derselben der trockenen Destillation unterwerfe.

Zu dieser Zeit war ausser der Blausäure kein Nitril bekannt. Erst zwei Jahre später wurde als erstes das Aethylcyanid durch J. Pelouze[3]) aufgefunden. Dass

1) Ph. L. Geiger, Annal. d. Ch. u. Ph. I p. 44.
2) J. Pelouze, Annal. d. Ch. u. Ph. II p. 84.
3) J. Pelouze, Annal. d. Ch. u. Ph. X p. 249.

dieses durch Kochen mit Kalilauge in Ammoniak und Propionsäure (zuerst Metacetonsäure genannt) übergeführt werde, beobachtete sein Entdecker nicht.

Im Jahre 1844 stellte H. Fehling[1]) aus dem benzoësauren Ammonium das Benzonitril dar. Er zeigte, dass dieses analog der Blausäure durch Kalilauge in Benzoësäure und Ammoniak zerlegt werde und machte aufmerksam auf das gleiche Verhalten, welches die Ammoniumsalze der Ameisensäure, der Oxalsäure und der Benzoësäure beim Erhitzen zeigten.

Im Jahre 1847 hat dann Dumas[2]) das aus Phosphorsäureanhydrid und Ammoniumacetat dargestellte Acetonitril durch Kalilauge in Ammoniak und Essigsäure übergeführt.

Eine hierauf folgende Untersuchung von Dumas, Malaguti und Leblanc[3]) ergab, dass das aus schwefelsaurem Methyloxyd und Cyankalium erhaltene Cyanmethyl mit dem erwähnten Acetonitril identisch sei und durch Kalilauge dieselbe Zersetzung erleide, wie jenes. Aus chloressigsaurem Ammonium erhielten sie ferner Chloracetonitril und aus diesem durch Kaliumhydroxyd wieder Chloressigsäure und Ammoniak. Auch die Identität des Cyanäthyls und des Propionitrils wurde durch diese Forscher nachgewiesen.

Fast gleichzeitig mit Dumas, Malaguti und Leblanc beschäftigten sich auch Frankland und Kolbe[4]) mit der Darstellung von Säuren aus Cyaniden. Sie zeigten ebenfalls, dass letztere durch Kalilauge oder verdünnte

1) H. Fehling, Annal. d. Ch. u. Ph. 49. p. 91.
2) Dumas, Compt. rend. XXV p. 383.
3) Dumas, Malaguti und Leblanc, Compt. rend. XXV. p. 473.
4) Frankland u. Kolbe, Annal. d. Ch. u. Ph. 65 p. 288.

Schwefelsäure in Säuren übergeführt werden könnten, und stellten aus Cyanmethyl, Cyanaethyl und Cyanamyl Essigsäure, Propionsäure und Capronsäure dar.

Seit jener Zeit nun wurde diese Reaction auf alle später bekannt gewordenen Cyanide resp. Nitrile übertragen. Man nahm allgemein an, dass beim Erhitzen derselben mit Kalilauge oder verdünnten Säuren die Cyangruppe in die Carboxylgruppe übergehe, während der Stickstoff sich als Ammoniak abspalte, und noch heute findet man in fast allen Lehrbüchern den Verlauf dieser Reaction durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$R . CN + K HO + H_2 O = R . COOK + NH_3$$

$$R . CN + H Cl + 2 H_2 O = R . COOH + NH_4 Cl.$$

In dieser Einfachheit darf man sich indess den Verlauf nicht vorstellen, vielmehr ist man gezwungen, die Wirkung der Alkalien in der Weise sich zu denken, dass die Elemente des Wassers sich zunächst an das Nitril anlagern, die dreifache Bindung des Stickstoffs mit dem Kohlenstoff allmählich loslösend, bis Sprengung des Stickstoffs vom Kohlenstoff erfolgt.

$$R . C \equiv N + HOH = R . C \lessdot \begin{matrix} NH \\ OH \end{matrix}$$

$$R . C \lessdot \begin{matrix} NH \\ OH \end{matrix} + HOH = R . C \lessdot \begin{matrix} NH_2 \\ OH \\ OH \end{matrix}$$

$$R . C \lessdot \begin{matrix} NH_2 \\ OH \\ OH \end{matrix} + HOH = R . C \lessdot \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} + NH_3$$

$$R . C \lessdot \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} = R . C \lessdot \begin{matrix} O \\ OH \end{matrix} + H_2 O.$$

Bei der Einwirkung von wässriger Salzsäure auf Nitrile entstehen zuerst unbeständige intermediäre Chlorprodukte, da die Elemente der Salzsäure sich in gleicher Weise wie die des Wassers an das Nitril anlagern.

$$R . C \equiv N + H\,Cl = R . C \lessdot \begin{matrix} NH \\ Cl \end{matrix}$$

$$R . C \lessdot \begin{matrix} NH \\ Cl \end{matrix} + H_2O = R . C \lessdot \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix} + NH_3$$

$$R . C \lessdot \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix} + HOH = R . C \lessdot \begin{matrix} O \\ OH \end{matrix} + H\,Cl.$$

Es verbindet sich also in erster Phase das Nitril mit einem Molekül Salzsäure, indem ein Imidchlorid entsteht, das aber durch Wasser mit grosser Leichtigkeit sofort zu Säure und Ammoniak zersetzt wird.

Bei Anwesenheit genügender Mengen von Salzsäure können jedoch die Imidchloride sogleich in Amidchloride durch Addition eines zweiten Moleküls Salzsäure übergeführt werden:

$$R . C \lessdot \begin{matrix} NH \\ Cl \end{matrix} + H\,Cl = R . C \lessdot \begin{matrix} NH_2 \\ Cl_2 \end{matrix};$$

diese Amidchloride werden dann durch Wasser zunächst in Säureamide verwandelt:

$$R . C \lessdot \begin{matrix} NH_2 \\ Cl_2 \end{matrix} + H_2\,O = R . C \lessdot \begin{matrix} NH_2 \\ O \end{matrix} + 2\,H\,Cl$$

(Säureamide entstehen ja auch thatsächlich bei gemässigter Einwirkung von Säuren auf die Nitrile). Bei verstärkter Reaktion (durch Erwärmen etc.) werden alsdann die entstandenen Säureamide in die Säuren übergeführt.

Jedoch muss auch der erwähnte Uebergang:

$$R.C\lessgtr\begin{matrix}NH_2\\Cl_2\end{matrix}+H_2O=R.C\lessgtr\begin{matrix}NH_2\\O\end{matrix}+2\,HCl$$

als in mehreren aufeinander folgenden Phasen verlaufend gedacht werden:

$$R.C\lessgtr\begin{matrix}NH_2\\Cl\\Cl\end{matrix}+H\,OH=R.C\lessgtr\begin{matrix}NH_2\\OH\\Cl\end{matrix}+H\,Cl$$

und

$$R.C\lessgtr\begin{matrix}NH_2\\OH\\Cl\end{matrix}+H\,OH=R.C\lessgtr\begin{matrix}NH_2\\OH\\OH\end{matrix}+H\,Cl.$$

Letztere Verbindung spaltet alsdann ein Molekül Wasser ab, um ein Säureamid zu liefern:

$$R.C\lessgtr\begin{matrix}NH_2\\OH\\OH\end{matrix}=R.C\lessgtr\begin{matrix}NH_2\\O\end{matrix}+H_2O.$$

Mit Ausnahme der Amide hat man aber die erwähnten Zwischenprodukte bei der Ueberführung der Nitrile durch wässrige Salzsäure in Säuren bisher nicht isoliren können.

Die Amidchloride erhält man, wenn man in Nitrile trockene Salzsäure einleitet. C. Engler[1]) und L. Henry[2]) haben gezeigt, dass Nitrile sich mit 2 Molekülen Brom- und Jodwasserstoffsäure verbinden zu krystallisirenden Körpern, welche dieselbe Zusammensetzung haben wie die oben erwähnten Amidchloride. A. Pinner und Fr. Klein[3]) haben ferner durch Einleiten von Salzsäure in

1) C. Engler, Zeitschr. f. Chemie 1867 p. 506.
2) L. Henry, Bull. soc. chim. (2) VII p. 85.
3) Pinner u. Klein, Ber. d. d. ch. Ges. X p. 1891.

eine Lösung von Benzonitril in absolutem Aether nach Zusatz von Platinchlorid ein schön krystallisirendes Doppelsalz erhalten, das, obgleich es wegen seiner Unbeständigkeit nicht analysirt werden konnte, unzweifelhaft derselben Verbindungsklasse angehört.

Leichter hat man die Amid- und Imidchloride in umgekehrter Weise als Zwischenprodukte erhalten bei der Ueberführung der Amide in Nitrile durch Phosphorpentachlorid. Lange Zeit galt auch hier die Ansicht, dass die Ueberführung der Amide in Nitrile durch Phosphorpentachlorid darauf beruhe, dass jenes Reagens ähnlich wie Phosphorsäureanhydrid als Wasser entziehendes Mittel wirke. Zwar hatte schon Gerhardt[1]) vor 35 Jahren die Beobachtung gemacht, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amide gechlorte Zwischenprodukte entstehen, allein er vermochte dieselben nicht in analysirbarem Zustande zu erhalten. Er schloss ihre Existenz hauptsächlich aus Umsetzungen. Seine Angaben haben daher auch wenig Beachtung gefunden, und erst Wallach[2]) zeigte in seinen umfangreichen Arbeiten „über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide" dass dieses Reagens in ganz anderer Weise einwirke als Phosphorsäureanhydrid. Er stellte fest, dass der Uebergang der Amide in Nitrile durch folgende Gleichungen gekennzeichnet werde:

$$R . CO NH_2 + P Cl_5 = R . C Cl_2 NH_2 + PO Cl_3$$

$$R . C Cl_2 NH_2 = R . C Cl NH + H Cl$$

$$R . C Cl NH = R . CN + H Cl.$$

1) C. Gerhardt, Annal. d. Ch. u. Ph. 108 p. 214.
2) Wallach, Annal. d. Chem. u. Ph. 184 p. 1.

In erster Linie wird der Sauerstoff durch Chlor ersetzt. Es entsteht ein Amidchlorid. Dieses verliert bei schwachem Erwärmen ein Molekül Salzsäure und geht in Imidchlorid über und erst bei stärkerem Erwärmen erhält man aus diesem das Nitril.

Diese Amid- und Imidchloride, bezw. -bromide, welche Wallach aus den Säureamiden erhielt und welche, wie oben erwähnt, Engler, Henry und Pinner und Klein direct aus den Nitrilen unter Ausschluss von Wasser erhielten, muss man sich auch in erster Linie entstehend denken bei der Einwirkung von Salzsäure auf Nitril und Wasser.

Einen Repräsentanten der der Formel

$$R\,C\!<\!\begin{matrix} NH_2 \\ Cl \\ OH \end{matrix}$$

entsprechenden Verbindungsklasse hat man bisher nicht darstellen können, allein dass auch derartige Körper vorübergehend sich bilden müssen, geht aus den analog zusammengesetzten Verbindungen hervor, welche entstehen, wenn man auf das Gemisch gleicher Moleküle eines Nitrils und eines Alkohols trockenes Salzsäuregas einwirken lässt.

H. Beckurts und R. Otto[1]) waren es, welche sich zuerst mit dieser Reaction beschäftigten. Sie veröffentlichten vor sieben Jahren eine kurze Notiz mit der Angabe, dass man auf diese Weise bequem zusammengesetzte Aether aus Nitrilen darzustellen vermöge. Diese Forscher hatten indess die eigentlichen Reactionsprodukte übersehen. Sie zersetzten sie durch Wasser.

1) H. Beckurts und R. Otto, Ber. d. d. chem. Ges. IX p. 1590.

und man musste sich, da man damals von gechlorten Zwischenproducten nichts wusste, auch hier den Vorgang in derselben Weise denken, wie man ihn bisher bei der Ueberführung der Nitrile in Säuren durch Salzsäure allgemein angenommen hat; nur mit dem Unterschiede, dass statt zweier Moleküle Wasser ein Molekül Alkohol und ein Molekül Wasser in Wirkung traten.

$$R.C\equiv N + H\,Cl + 2\,H_2O = R.C\lessdot\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + NH_4Cl$$

$$R.C\equiv N + H\,Cl + C_2H_5.OH + H_2O =$$

$$R.C\lessdot\begin{matrix}O\\OC_2H_5\end{matrix} + NH_4Cl.$$

Kurz darauf haben Pinner und Klein diese Reaction genauer studirt. In erster Linie[1]) liessen sie auf gleiche Moleküle Benzonitril und Isobutylalkohol trockenes Salzsäuregas einwirken. Zwei Moleküle des letzteren wurden von dem Gemisch absorbirt und sie erhielten Krystalle von der Zusammensetzung

$$C_6H_5.C\lessdot\begin{matrix}NH_2\\OC_4H_9\\Cl\end{matrix}.H\,Cl.$$

Ueber Natriumhydrat im Exsiccator aufbewahrt verlor das Salz sehr bald ein Molekül Salzsäure, um in den salzsauren Benzimidoisobutyläther überzugehen.

$$C_6H_5.C\lessdot\begin{matrix}NH_2\\OC_4H_9\\Cl\end{matrix}.H\,Cl = C_6H_5.C\lessdot\begin{matrix}NH\\OC_4H_9\end{matrix}.H\,Cl + HCl.$$

Der salzsaure Imidoäther zeigte sich als eine sehr

1) A. Pinner u. Fr. Klein, Ber. d. d. chem. Ges. X p. 1890 u. Ber. d. d. chem. Ges. XI p. 3.

reactionsfähige Verbindung. Derselbe zerlegt sich beim Erhitzen leicht in Benzamid und Isobutylchlorid. Durch Wasser wird er zersetzt in Benzoësäureisobutylester und Ammoniumchlorid. Durch Ammoniak können je nach der Dauer der Einwirkung und der damit verbundenen Erwärmung sowohl der freie Imidoäther als auch das Benzamidin dargestellt werden. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid endlich wird aus dem freien Imidoäther das Benzimidoacetat und aus dem Benzamidin das Dibenzimidin erhalten.

In der Fortsetzung ihrer Untersuchung haben Pinner und Klein[1]) später auch aus Propionitril, Acetonitril und β-Cyannaphtalin die Imidoäther dargestellt und ausserdem die Einwirkung von Salzsäure und Alkohol auf Cyan und Blausäure studirt. Sie fanden, dass bei der Einwirkung von Salzsäure auf Alkohol und Cyan hauptsächlich das salzsaure Salz des Oximidoäthers, nebenbei aber Chloräthyl, Ameisensäureäther und Urethan sich bilden, während bei der Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Blausäure und absolutem Alkohol Salmiak, Chloräthyl, Ameisensäureäther, Diäthylglyoxylsäureamid und Diäthylglyoxylsäureäther entstehen.

Um den eigenthümlichen Verlauf dieser letzteren Reaction aufzuklären, hat in jüngster Zeit Pinner[2]) die Untersuchung „über die Umwandlung der Nitrile in Imide“ wieder aufgenommen und gefunden, dass unter gewissen Bedingungen und Vorsichtsmassregeln auch aus der Blausäure der Formimidoäther erhalten werden

1) Pinner u. Klein, Ber. d. d. chem. Ges. XI p. 1475.
2) Pinner, Ber. d. d. chem. Ges. XVI p. 352. 1643. 1655.

kann und dass dieser letztere an Reactionsfähigkeit alle anderen Imidoäther übertrifft. Aus dem Formimidoäther wurden u. A. durch Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen die Amidine, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid das Formimidoacetat, und durch Einwirkung von Alkoholen die Orthoameisensäureäther dargestellt.

Zugleich wurden auch Aethylencyanid und Capronitril, und von Neuem Cyan, Acetonitril und Propionitril in den Kreis der Untersuchung gezogen. Besonders interessant war die sich daran anschliessende Untersuchung über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Amidine[1]).

Es schien nun der Mühe werth zu sein, auch das Phenylacetonitril (Benzylcyanid) und das Isophtalonitril (Metadicyanbenzol) in ihrem Verhalten gegen Alkohole und Salzsäure zu studiren, ersteres weil es gewissermassen den Uebergang bildet zwischen einem Nitril der Fettreihe und der aromatischen Reihe, letzteres weil bis dahin ein Dicyanid der aromatischen Reihe nach dieser Richtung hin noch nicht untersucht war.

So habe ich denn auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Pinner die beiden erwähnten Nitrile nach dieser Richtung hin untersucht, und in Folgendem beschreibe ich den Gang der Untersuchung und ihre Resultate.

1) A. Pinner, Ber. d. d. chem. Ges. XVI p. 1659.

I. Phenylacetonitril und seine Derivate.

Phenylacetonitril (Benzylcyanid)

$C_6H_5 . CH_2 . CN.$

Das Phenylacetonitril wurde nach der allgemeinen Darstellungsmethode der Nitrile aus Alkylchloriden durch Erhitzen von Benzylchlorid (10 Th.) mit Cyankalium (7 Th.) und 80-procentigem Alkohol (50 Th.) gewonnen.[1]) Das erhaltene Produkt stellt eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit dar und siedet bei 224°—229° C.

Die Ausbeute war eine ziemlich befriedigende. Beispielsweise erhielt ich aus 200,0 gr. Benzylchlorid annähernd 120,0 gr. Nitril d. i. 60 Procent. Der Theorie nach müsste man 92 Procent erhalten.

---

1) Auf diesem Wege ist das Nitril zuerst von Cannizzaro dargestellt worden. (Annal. d. Ch. u. Ph. 96 p. 247).

Salzsaurer Phenylacetimidoäthyläther.

$$C_6H_5 . CH_2 . C \leqslant \begin{matrix} NH \\ OC_2H_5 \end{matrix} . HCl.$$

In das gut gekühlte Gemisch gleicher Moleküle von absolutem Alkohol und Phenylacetonitril wurde durch Schwefelsäure getrocknetes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet und dann das Gefäss gut verschlossen bei Seite gestellt. Nach einiger Zeit war die Reactionsmasse, welche zwei Moleküle Salzsäure enthielt, in einen dicken, klaren Syrup übergegangen.

Die entstandene Verbindung, die die Zusammensetzung

$$C_6H_5 . CH_2 . C \leqslant \begin{matrix} NH_2 \\ OC_2H_5 . HCl \\ Cl \end{matrix}$$

besitzen muss, raucht stark an der Luft, hält sich aber im geschlossenen Gefäss wochenlang unverändert. Erst wenn das Gefäss offen in einen Trockenraum über Schwefelsäure und Natriumhydrat gebracht wird, bemerkt man ein Aufsteigen von Blasen. Es entweicht Salzsäure und es scheiden sich lange concentrisch geordnete flache Nadeln ab, die durch die ganze Flüssigkeit reichen. Giesst man die durch gelindes Erwärmen etwas flüssiger gemachte Masse in eine flache Porcellanschale und stellt diese über Natriumhydrat, so geht die Krystallisation schneller von Statten und nach wenigen Tagen besteht der ganze Inhalt aus einem Krystallbrei.

Letzterer wurde, um etwa unzersetzte Antheile

von Nitril und Alkohol auszuziehen, mit absolutem Aether tüchtig geschüttelt, durch Absaugen wieder schnell davon getrennt und im Vacuum zur Trockene gebracht. Die Analyse zeigte, dass das auf diese Weise dargestellte Salz der erwartete salzsaure Phenylacetimidoäthyläther ist.

Elementaranalyse.

1) 0,2295 gr. Substanz erforderten bei der Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung 11,9 CC. Ag NO_3 = 0,042245 Cl = 18,40 %.

2) 0,3792 gr. Substanz erforderten bei der Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung 19,6 CC. Ag NO_3 = 0,06958 Cl = 18,35 %.

3) 0,2313 gr. Substanz gaben 0,5995 gr. CO_2 = 0,1388 gr. C = 60,01 % und 0,1492 H_2O = 0,01657 H = 7,16 %.

	Theorie.			Versuch.			
				I	II	III	
C_{10}	120	=	60,15.	—	—	60,01	%.
H_{14}	14	=	7,02	—	—	7,16	„
N	14	=	7,02	—	—	—	„
O	16	=	8,02	—	—	—	„
Cl	35,5	=	17,79	18,40	18,35	—	„
	199,5		100,00				

Der salzsaure Phenylacetimidoäthyläther ist leicht in Alkohol und Wasser, fast gar nicht in Benzol und Aether löslich. In wässriger Lösung zersetzt er sich bald. Die Flüssigkeit trübt sich unter Abscheidung von Oeltropfen. Leichter geht diese Zersetzung vor sich, wenn die wässrige Lösung erwärmt wird. Das

hierbei sich abscheidende Oel siedet bei 226° C., ist also identisch mit dem von Radziszewsky[1]) dargestellten Phenylessigsäureäthylester.

Die Zersetzung verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5 . CH_2 . C \leqslant \begin{matrix} NH \\ O . C_2H_5 \end{matrix} . HCl + H_2O =$$

$$C_6H_5 . CH_2 . C \leqslant \begin{matrix} O \\ O . C_2H_5 \end{matrix} + NH_4Cl.$$

Beim Liegen an der Luft zieht der salzsaure Imidoäther Feuchtigkeit an und sogar bei längerem Aufbewahren im Trockenraum zersetzt er sich allmählich unter Aufnahme von Wasser. Schon nach einigen Wochen löste sich die Verbindung nicht mehr klar in Wasser auf. Es war durch Wasseraufnahme die oben genannte Zersetzung theilweise eingetreten.

Mit Platinchlorid gibt die Verbindung ein in schönen Prismen krystallisirendes Doppelsalz. Dasselbe zersetzt sich leicht und habe ich daher auf eine Analyse desselben verzichten müssen.

Im Capillarröhrchen erhitzt erweicht der salzsaure Phenylacetimidoäthyläther bei 60° C. und bei 85° C. ist er vollständig geschmolzen. Allein bei dieser Temperatur zersetzt sich die Verbindung vollständig in Chloräthyl und Phenylacetamid.

Phenylacetimidoäthyläther.

$$C_6H_5 . CH_2 . C \leqslant \begin{matrix} NH \\ O . C_2H_5 \end{matrix}.$$

Der salzsaure Phenylacetimidoäthyläther wurde in concentrirte Natronlauge, die mit Aether überschichtet

1) Radziszewsky, Ber. d. d. chem. Ges. 2 p. 208.

war, eingetragen und das Gemisch tüchtig geschüttelt. Die mittelst eines Scheidetrichters von der wässrigen Flüssigkeit getrennte und durch Chlorcalcium wasserfrei gemachte Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten des Aethers den freien Imidoäther als eine farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren dunkler färbt. Unzersetzt lässt sich die Verbindung nicht destilliren. Der Hauptmasse nach siedet sie bei 223—226° C., dem Siedepunkt des Phenylacetonitrils. Da das Destillat den Geruch und die sonstigen Eigenschaften des Phenylacetonitrils zeigt, muss sich der Imidoäther beim Erhitzen in Aethylalkohol und Nitril zerlegen.

$$C_6H_5 . CH_2 . C \leqslant \begin{matrix} NH \\ OC_2H_5 \end{matrix} = C_6H_5 . CH_2 . CN + C_2H_6O$$

Bei längerem Aufbewahren scheiden sich aus dem Phenylacetimidoäthyläther weisse Blättchen ab, die an ihrem Schmelzpunkt als Phenylacetamid erkannt wurden. Das Entstehen derselben ist jedenfalls durch die Anwesenheit geringer Spuren von Wasser bedingt. Die Analyse des Phenylacetimidoäthyläthers lieferte folgende Resultate:

Elementaranalyse.

1) 0,2944 gr. Substanz gaben bei t = $17^1/_2{}^0$ C. B = 765 mm. 23,9 CC. N = 0,027858 gr. N = 9,46 %.

2) 0,2817 gr. Substanz gaben 0,7536 CO_2 = 0,20553 C. = 72,96 % und 0,1990 H_2O = 0,02211 H = 7,85 %.

	Theorie.		Versuch.		
			I	II	
C_{10}	120 =	73,62	—	72,96	%
H_{13}	13 =	7,97	—	7,85	„
N	14 =	8,59	9,46	—	„
O	16 =	9,82	—	—	„
	163	100,00			

Phenylacetimidomethyläther.

$$C_6H_5 . CH_2 . C \leqslant \begin{matrix} NH \\ O . CH_3 \end{matrix}$$

Um das salzsaure Salz dieser Verbindung zu erhalten, wurde, abgesehen davon, dass statt Aethylalkohol Methylalkohol zur Verwendung gelangte, in derselben Weise verfahren, wie dies bei der Beschreibung der entsprechenden Aethylverbindung angegeben ist. Mit der letzteren zeigt es in seiner Krystallform und seinen sonstigen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit. Nur scheint sowohl das salzsaure Salz, als auch die aus demselben durch Natronlauge freigemachte Base bedeutend leichter zersetzlich zu sein als die beschriebenen Verbindungen.

Phenylacetamid.

$$C_6H_5 . CH_2 . C \leqslant \begin{matrix} NH_2 \\ O \end{matrix}$$

Um zu sehen, welcher Art die Zersetzung des salzsauren Phenylacetimidoäthers beim Erhitzen sei,

wurden 5,748 gr. dieses Salzes in einem Kölbchen abgewogen und letzteres durch eine unten offene U-Röhre mit einer kleinen Vorlage verbunden. Nachdem die U-Röhre mit einer Kältemischung umgeben war, wurde das Kölbchen im Oelbade langsam auf 150° C. erhitzt. Das nach dieser Operation in der Vorlage befindliche Destillat zeigt den Siedepunkt des Chloräthyls (12,5° C.), während der im Kolben verbliebene Rückstand reines Phenylacetamid ist. Das Gewicht des letzteren betrug 3,864 gr. Die Zersetzung war demnach quantitativ von Statten gegangen. Wenn von $C_{10} H_{14} NO Cl$ $C_8 H_9 NO$ zurückbleiben soll, so muss das Gewicht des Rückstandes 67,67 % desjenigen der angewandten Substanz betragen. In dem Versuch waren 67,22 % hinterblieben.

Das Phenylacetamid stellt aus Wasser umkrystallisirt prachtvoll glänzende grosse Tafeln dar, ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, und schmilzt bei 156° C.

Elementaranalyse:

0,2198 gr. Substanz gaben: 0,5719 CO_2 = 0,15597 C = 70,96 % und 0,1326 H_2O = 0,014733 H = 6,70 %.

	Theorie.		Versuch.
C_8	96 =	71,11	70,96 %.
H_9	9 =	6,67	6,70 „
N	14 =	10,37	— „
O	16 =	11,85	— „
	135	100,00.	

Zuerst wurde das Phenylacetamid von Strecker[1]) aus Phenylessigsäurechlorid und Ammoniak dargestellt. Weddige[2]) erhielt es durch Erhitzen von Phenylacetonitril mit Schwefelkalium. Bernthsen[3]) stellte es durch Erhitzen von Phenylessigsäureester mit einem Gemisch von wässrigem und alkoholischem Ammoniak oder auch durch Erhitzen gleicher Moleküle Phenylacetonitril und Wasser auf 250° C. dar. Letzterer fand den Schmelzpunkt bei 155—156° C., Weddige bei 154—155° C. liegend. Diesen Darstellungen gegenüber möchte diejenige aus dem salzsauren Phenylacetimidoäther wohl die leichteste und vortheilhafteste sein.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylacetimidoäther.

Phenylacetimidoäthyläther wurde mit ungefähr der vierfachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid eine Viertelstunde lang am Rückflusskühler gekocht, dann wurde das Gemisch mit wasserfreiem Alkohol versetzt und wiederum erhitzt. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wurde dadurch in Essigäther übergeführt und nach dem Verdunsten des letzteren verblieb eine krystallinische Masse, die wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt der Analyse unterworfen wurde.

Elementaranalyse.

1) 0,1868 gr. Substanz gaben: 0,4659 CO_2 = 0,12706 C = 68,03 % und 0,1042 H_2O = 0,01158 H = 6,20 %.

1) Strecker, Annal. d. Ch. u. Ph. 113 p. 68.
2) Weddige, Journ. f. pr. Ch. (2) 7. p. 100.
3) Bernthsen, Annal. d. Ch. u. Ph. 184 p. 317 u. 318.

2) 0,1171 gr. Substanz gaben: bei t = 15° C. B = 766 mm. 8,4 CC. N = 0,00991788 gr. N = 8,46 %.

	Theorie.		Versuch. I	Versuch. II	
C_{10}	120	= 67,80	68,03	—	%
H_{11}	11	= 6,21	6,20	—	„
N	14	= 7,91	—	8,46	„
O_2	32	= 18,08	—	—	„
	177	100,00			

Die vorliegende Verbindung ist demnach das erwartete Phenylacetimidoacetat, und die Einwirkung des Essigsäureanhydrids hat nach folgender Gleichung stattgefunden:

$$C_6H_5 . CH_2 . C \leqslant \begin{matrix} NH \\ OC_2H_5 \end{matrix} + (C_2H_3O)_2O$$

$$= C_6H_5 . CH_2 . C \leqslant \begin{matrix} NH \\ OC_2H_3O \end{matrix} + C_2H_3O_2 . C_2H_5.$$

Das Phenylacetimidoacetat bildet zarte, weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 129° C. liegt. In kaltem Wasser ist es schwierig, etwas leichter in heissem, leicht in Alkohol löslich. Auch in Aether ist die Verbindung nicht unlöslich. Um das Phenylacetimidoacetat darzustellen, ist es nicht nothwendig, vom freien Imidoäther auszugehen. Auch der salzsaure Imidoäther liefert mit der aequivalenten Menge geschmolzenen Natriumacetats versetzt, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid dieselbe Verbindung.

Phenylacetamidin.

$$C_6H_5 . CH_2 . C \leqslant \begin{matrix} NH \\ NH_2 \end{matrix}.$$

In eine concentrirte alkoholische Lösung von Ammoniak wurde allmählich das salzsaure Salz des Phenylacetimidoäthyläthers eingetragen. Dabei findet unter starker Erwärmung zunächst eine Umsetzung statt. Es entsteht Salmiak, der sich in reichlicher Menge abscheidet, und der durch die stärkere Base freigemachte Imidoäther geht in Lösung. Ueberlässt man das Gemisch in verschlossenem Gefäss sich selbst, so verschwindet der Salmiak mehr und mehr und nach einigen Tagen sind nur noch Spuren desselben in der Flüssigkeit suspendirt.

Die Einwirkung findet hier ebenso, wie dies zuerst von Pinner und Klein[1]) am Benzimidoäther gezeigt wurde, in der Weise statt, dass der durch Ammoniak freigemachte Imidoäther durch das überschüssige Ammoniak analog den Säureäthern zerlegt wird in Phenylacetamidin und Alkohol.

$$C_6H_5 . CH_2 . C \leqslant \begin{matrix} NH \\ OC_2H_5 \end{matrix} + NH_3 =$$

$$C_6H_5 . CH_2 . C \leqslant \begin{matrix} NH \\ NH_2 \end{matrix} + C_2H_6O.$$

Das freie Phenylacetamidin setzt sich aber als stärkere Base mit dem Ammoniumchlorid um und es entstehen Ammoniak und salzsaures Phenylacetamidin.

1) Pinner und Klein, Ber. d. d. ch. Ges. 10 p. 1893.

Die filtrirte alkoholische Lösung des letzteren wurde durch Eindampfen im Wasserbade von Ammoniak und Alkohol befreit und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Die sich dabei abscheidenden aus Phenylessigsäureäthylester bestehenden Oeltröpfchen, die ihren Ursprung dem Vorhandensein geringer Mengen von Wasser verdankten, wurden durch Filtration entfernt, die wässrige Lösung von Neuem im Wasserbade eingedampft und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Nach kurzer Zeit war die ganze Masse in einen scheinbar aus langen flachen Nadeln bestehenden Krystallkuchen übergegangen.

Die zwischen Fliesspapier gut abgepressten Krystalle enthalten ein Molekül Krystallwasser, sind sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich und besitzen im Uebrigen die Eigenschaften, welche Bernthsen[1]) für das Salz des aus dem Thiophenylacetamid dargestellten Phenylacetamidins angegeben hat.

Bestimmung des Krystallwassers und der Salzsäure.

1) 0,1996 gr. des fein zerriebenen Salzes verloren bei vierzehntägigem Stehen im Vacuum 0,0192 gr. H_2O = 9,62 % und erforderten bei der Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung 10,6 CC. $AgNO_3$ = 0,03869 HCl = 19,38 %.

2) 0,2172 gr. erforderten bei der Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung 11,5 CC. $AgNO_3$ = 0,04197 HCl = 19,32 %.

1) Bernthsen, Annal. d. Chem. u. Pharm. 184 p. 327.

Theorie.		Versuch.	
		I	II
$C_8H_{10}N_2$ = 134	= 71,09	—	—
HCl = 36,5	= 19,36	19,38	19,32 %
H_2O = 18	= 9,55	9,62	—
188,5	100,00		

Aus dem salzsauren Salz habe ich versucht, die freie Base darzustellen und gefunden, dass dies am besten gelingt, wenn man dasselbe in einer Schale mit concentrirtester Natronlauge verreibt. Trägt man hierbei für nöthige Kühlung Sorge, so zersetzt sich das Phenylacetamidin nur wenig, d. h. man nimmt nur einen schwachen Geruch von Ammoniak wahr.

Der entstandene aus Chlornatrium und Phenylacetamidin bestehende Brei wurde auf eine poröse Thonplatte gestrichen und zur Trockene gebracht.

Durch Umkrystallisiren aus wasserfreiem Benzol erhielt ich das Phenylacetamidin in glänzenden flachen Nadeln und Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 108° bis 112° C. liegt. Die Base zieht aus der Luft Kohlensäure an, sie hat einen stark laugenhaften Geschmack und ist ohne einen Rückstand zu hinterlassen in Wasser und Alkohol leicht, schwieriger in Aether und Benzol löslich. Durch Wasser wird sie in kürzester Zeit zersetzt in Ammoniak und Phenylacetamid.

Ganz rein ist indess die nach der oben beschriebenen Weise dargestellte und aus Benzol umkrystallisirte Verbindung nicht. Von den verschiedenen Krystallisationsfractionen wurden Analysen ausgeführt. Dieselben ergaben stets zu wenig Stickstoff und scheint danach der Base eine geringe Menge Phenylacetamid

beigemengt zu sein, von der sie durch Umkrystallisiren nicht gereinigt werden kann. Es kann daher der von mir gefundene Schmelzpunkt auch nicht mit demjenigen der reinen Verbindung identisch sein.

Stickstoffbestimmung.

1) 0,1693 gr. Substanz gaben bei t = 14° C. B = 762 mm. 27,4 CC. N = 0,032326 gr. N = 19,09 %.

2) 0,1293 gr. Substanz gaben bei t = 12° C. B = 758 mm. 21,0 CC. N = 0,024862 gr. N = 19,23 %.

3) 0,1556 gr. Substanz gaben bei t = 14° C. B = 761 mm. 25,9 CC. N = 0,030515 gr. N = 19,61 %.

Theorie.		Versuch.		
		I	II	III
C_8 96	= 71,64	—	—	—
H_{10} 10	= 7,46	—	—	—
N_2 28	= 20,90	19,20	19,23	19,61 %
134	100,00.			

Auch Bernthsen[1]), welcher das Phenylacetamidin durch Erwärmen des unterschwefligsauren Salzes mit concentrirter Kalilauge und schnelles Abkühlen der freigemachten Base erhielt, vermochte weder aus Aether noch aus Benzol die Verbindung mit einem constanten Schmelzpunkt zu erhalten.

Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren Phenylacetamidins mit Platinchlorid, so erhält man das Platin-Doppelsalz in schön glänzenden Blättchen. Dasselbe ist in heissem Wasser

1) Bernthsen, loc. cit.

ziemlich leicht löslich und krystallisirt bei langsamem Abkühlen der heissen Lösung in schönen, langen, flachen Nadeln. Die Analyse desselben ergab folgende Resultate:

Platinbestimmung.

1) 0,3022 gr. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0862 Pt. = 28,52 %.

2) 0,3705 gr. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,1065 Pt. = 28,74 %.

Berechnet für	Gefunden:	
$\left(C_6H_5.CH_2.C\leqslant\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}.HCl\right)_2PtCl_4$	I	II
Pt = 28,71	28,52	28,74 %

Die übrigen Salze des Phenylacetamidins sind von Bernthsen in genügender Weise beschrieben worden, so dass dieselben an dieser Stelle zu erwähnen mir überflüssig erscheint.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylacetamidin.

Aequivalente Mengen von geschmolzenem Natriumacetat und salzsaurem Phenylacetamidin wurden kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler erhitzt. Dann wurde durch Zusatz von Alkohol das überschüssige Essigsäureanhydrid entfernt und der Rückstand in heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten der Lösung schieden sich reichliche Mengen eines in schönen Nadeln krystallisirenden Körpers aus. Wiederholt aus

Alkohol und schliesslich aus Aether umkrystallisirt wurde derselbe der Analyse unterworfen.

Elementaranalyse.

1) 0,1611 gr. Substanz gaben 0,4001 CO_2 = 0,10909 C. = 67,71 % und 0,095 H_2O = 0,01055 H = 6,55 %.

2) 0,1708 gr. Substanz gaben bei t = 17° C. B = 751 mm. 12,5 CC. N = 0,014332 gr. N = 8,39 %.

	Theorie.		Versuch.		
			I	II	
C_{10}	= 120	= 67,80	67,71	—	%
H_{11}	= 11	= 6,21	6,55	—	„
N	= 14	= 7,91	—	8,39	„
O_2	= 32	= 18,08	—	—	
	177	100,00.			

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 129° C. Es ist mithin dasselbe Phenylacetimidoacetat entstanden, welches ich auch aus dem Imidoäther erhalten hatte. Die Reaction muss nach folgender Gleichung stattgefunden haben:

$$C_6H_5 . CH_2 . C \lessdot \begin{matrix} NH \\ NH_2 \end{matrix} + (C_2H_3O)_2O$$

$$= C_6H_5 . CH_2 . C \lessdot \begin{matrix} NH \\ OC_2H_3O \end{matrix} + C_2H_3O . NH_2$$

Dies unerwartete Resultat, die Abspaltung einer NH_2-Gruppe durch Essigsäureanhydrid, veranlasste mich, den Versuch noch einmal zu wiederholen, und zwar liess ich diesmal statt auf das essigsaure Salz auf die freie Base Essigsäureanhydrid einwirken.

Trägt man in kaltes Essigsäureanhydrid Phenylacetamidin ein, so löst es sich in demselben unter Erwärmung auf, und aus der wieder erkalteten Lösung scheiden sich nach kurzer Zeit kleine Krystalle aus.

Durch Filtration von der Mutterlauge getrennt, mit Aether gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt, wurden sie der Analyse unterworfen. Letztere ergab die für Diacetylphenylacetamidin

$$\left(C_6H_5 . CH_2 . C \leqslant \begin{matrix} NC_2H_3O \\ NHC_2H_3O \end{matrix}\right)$$

berechneten Werthe.

Elementaranalyse.

1) 0,2584 gr. Substanz gaben 0,6263 CO_2 = 0,17081 C = 66,10 % und 0,1560 H_2O = 0,01733 H = 6,71 %.

2) 0,260 gr. Substanz gaben bei t = 13° C. B = 762 mm. 29,3 CC. N = 0,03472 gr. N = 13,35 %.

Theorie.			Versuch.	
			I	II
C_{12}	= 144	= 66,06	66,10	%
H_{14}	= 14	= 6,42	6,72	— „
N_2	= 28	= 12,84	—	13,35 „
O_2	= 32	= 14,68	—	—
	218	100,00		

Das Diacetylphenylacetamidin ist in Alkohol und kaltem Wasser schwer, etwas leichter in heissem Wasser löslich, nahezu unlöslich in Aether. Der Schmelzpunkt der in kleinen, viereckigen, schön glänzenden Täfelchen krystallisirenden Substanz liegt bei 172°—173° C.

Die von der Diacetylverbindung abfiltrirte Flüssigkeit wurde wieder mit Alkohol versetzt und eingedampft. Aus dem Rückstande liessen sich noch Krystalle des bei 129° C. schmelzenden Phenylacetimidoacetats isoliren.

Es scheint demnach bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf reines Phenylacetamidin in erster Linie die Diacetylverbindung zu entstehen.

$$C_6H_5 . CH_2 . C \leqslant \begin{matrix} NH \\ NH_2 \end{matrix} + 2 . \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix} > O$$

$$= C_6H_5 . CH_2 . C \leqslant \begin{matrix} NC_2H_3O \\ NH\,C_2H_3O \end{matrix} + 2 . C_2H_4O_2.$$

Die frei werdende Essigsäure verbindet sich dann mit einem anderen Theil des Amidins zu dem essigsauren Salz desselben und dieses scheint in das Imidoacetat umgewandelt zu werden.

Symmetrisches Dimethyl-phenylacetamidin.

$$C_6H_5 . CH_2 . C \leqslant \begin{matrix} NCH_3 \\ NH\,CH_3 \end{matrix}.$$

In eine concentrirte absolut-alkoholische Lösung von Methylamin (3 Moleküle) wurde salzsaurer Phenylacetimidoäthyläther (1 Molekül) eingetragen. Es fand dabei zuerst Umsetzung statt zu salzsaurem Methylamin und freiem Imidoäther, und es entstand eine klare Lösung. Nach mehrtägigem Stehen war aus dieser Lösung in glasglänzenden sechseckigen Säulen das salzsaure Salz des Dimethyl-phenylacetamidins auskrystallisirt.

Elementaranalyse.

1) 0,1802 gr. Substanz gaben 0,3954 CO. = 0,1078 C = 59,84 % und 0,1311 H_2O = 0,01456 H = 8,08 %.

2) 0,2796 gr. Substanz erforderten bei der Titration mit 1/10 Normal-Silberlösung 14,7 CC. Ag NO_3 = 0,052185 gr. Cl = 18,65 %.

	Theorie.		Versuch. I	Versuch. II	
C_{10} =	120	= 60,45	59,84	—	%
H_{15} =	15	= 7,56	8,08	—	„
N_2 =	28	= 14,11	—	—	„
Cl =	35,5	= 17,88	—	18,65	„
	198,5	100,00			

Obgleich die gefundenen Procentzahlen nicht genau mit den von der Theorie gegebenen übereinstimmen, geht doch zur Genüge aus denselben hervor, dass nicht monomethylirtes, sondern dimethylirtes Amidin entstanden war und dass das vorliegende Produkt nur durch eine geringe Spur mit ausgefallenen Methylaminsalzes verunreinigt war. Ich habe indess, um zu einer genaueren Analyse zu gelangen, das Platindoppelsalz dargestellt und dieses durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Dasselbe bildet kleine, anscheinend rhombische glänzende Krystalle, die in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich sind. Es besitzt die Zusammensetzung:

$$\left(C_6H_5 . CH_2 C . \begin{matrix} N\,CH_3 \\ NH\,CH_3 \end{matrix} . H\,Cl\right)_2 PtCl_4.$$

Elementaranalyse.

1) 0,3737 gr. Substanz gaben 0,4490 CO_2 = 0,12245 C = 32,77 % und 0,1476 H_2O = 0,0164 H = 4,39 %.

2) 0,3242 gr. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0855 Pt. = 26,37 %.

Theorie.			Versuch.		
			I	II	
C_{20} = 240	= 32,72		32,77	—	%
H_{30} = 30	= 4,09		4,39	—	„
N_4 = 56	= 7,63		—	—	„
Cl_6 = 213	= 29,04		—	—	„
Pt = 194,5	= 26,52		—	26,37	„
733,5	100,00				

Die Einwirkung von Methylamin auf den salzsauren Phenylacetimidoäther findet also in derselben Weise statt, wie dies von Pinner am Formimidoäther[1]) nachgewiesen ist, nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . CH_2 . C \leqslant \begin{matrix} NH \\ OC_2H_5 \end{matrix} + 2\,NH_2 . CH_3$$

$$= C_6H_5 . CH_2 . C \leqslant \begin{matrix} N\,CH_3 \\ NH\,CH_3 \end{matrix} + C_2H_6O + NH_3.$$

Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren Dimethylphenylacetamidins mit concentrirter Natronlauge und schüttelt dieses Gemisch mit Aether, so erhält man

1) Pinner, Ber. d. d. ch. Ges. XVI. p. 1648.

nach dem Verdunsten des letzteren die freie Base. Dieselbe ist anfangs ölförmig, erstarrt aber nach längerem Stehen über Schwefelsäure krystallinisch. Sie ist leicht in Alkohol löslich und hat einen laugenhaften Geschmack.

Unsymmetrisches Dimethyl-phenylacetamidin.

$$C_6H_5 . CH_2 . C \lessgtr \begin{matrix} NH \\ N(CH_3)_2 \end{matrix}.$$

In derselben Weise wie Methylamin habe ich auch Dimethylamin auf den salzsauren Phenylacetimidoäthyläther einwirken lassen und bin so zu dem unsymmetrischen Dimethyl-phenylacetamidin gelangt. Das salzsaure Salz dieser Verbindung ist nach dem Verdunsten des Lösungsmittels anfangs ölförmig und erstarrt im Trockenraum krystallinisch. Das Platindoppelsalz bildet kleine federfahnenartig gruppirte Nädelchen und ist in Wasser schwer, leichter in Alkohol löslich. Die Analyse des letzteren lieferte folgende Resultate.

Elementaranalyse.

1) 0,2825 gr. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0749 Pt = 26,51 %.

2) 0,3349 gr. Substanz gaben 0,3940 CO_2 = 0,107455 C = 32,09 % und 0,1360 H_2O = 0,015111 H = 4,51 % und hinterliessen im Schiffchen 0,0907 Pt = 27,09 %.

Die Substanz verbrennt schwer. Beim Glühen vor dem Gebläse verlor das Schiffchen noch 0,0012 gr. an Gewicht. Zieht man dies dem gefundenen Platin ab und addirt es dem Kohlenstoff zu, so ergeben sich für diese 0,0895 Pt = 26,72 % und 0,10865 C = 32,44 %.

Theorie.			Versuch.		
			I	II	
C_{20}	= 240	= 32,72	—	32,44	%
H_{30}	= 30	= 4,09	—	4,51	„
N_4	= 56	= 7,63	—	—	„
Cl_6	= 213	= 29,04	—	—	„
Pt	= 194,5	= 26,52	26,51	26,72	„
	733,5	100,00.			

Symmetrisches Diäthyl-phenylacetamidin.

$$C_6H_5 . CH_2 . C \lessgtr \begin{matrix} NC_2H_5 \\ NH\,C_2H_5. \end{matrix}$$

Das salzsaure Salz dieser Base wurde durch Eintragen des salzsauren Imidoäthers in alkoholische Aethylaminlösung erhalten. Es war nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ölförmig und zeigte auch nach langem Stehen im Exsiccator keine Neigung zum Krystallisiren, war vielmehr nach dieser Zeit in eine durchsichtige, harzartige Masse übergegangen. Auch das Platindoppelsalz vermochte ich nicht krystallinisch zu erhalten. Versetzt man eine Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid, so scheidet sich das Platin-

salz in Oeltröpfchen ab, die aber ebenfalls im Trockenraum in eine rothe Harzmasse übergehen. Verschiedene Platinbestimmungen lieferten, wie bei einer derartigen schwer zu reinigenden Verbindung vorauszusehen war, keine übereinstimmenden Resultate. Auch die freie Base habe ich, da dieselbe in Aether weniger leicht löslich zu sein scheint, wie die entsprechende Methylverbindung, nicht erhalten.

— —

Diphenyl-phenylacetamidin.

$$C_6H_5 . CH_2 . C \leqslant \begin{matrix} NC_6H_5 \\ NH\,C_6H_5 \end{matrix}.$$

Anilin liefert bei seiner Einwirkung auf den salzsauren Phenylacetimidoäther ebenfalls ein disubstituirtes Phenylacetamidin. Dasselbe wurde in folgender Weise dargestellt.

Salzsaurer Phenylacetimidoäther (1 Molekül) wurde mit gleichen Gewichtstheilen Anilin (3 Moleküle) und absolutem Alkohol übergossen, und das Gemisch eine Zeit lang im Wasserbade auf ca. 60° C. erwärmt, und dann bei Seite gestellt. Nach Verlauf mehrerer Tage wurde die jetzt ziemlich dunkel gefärbte Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Salmiak abfiltrirt und im Wasserbade eingedampft. Der dunkelgefärbte harzartige Rückstand wurde wiederholt mit siedendem Wasser ausgezogen und auf diese Weise das überschüssige Anilin entfernt. Das zurückbleibende weisse Pulver war das freie Diphenyl-phenylacetamidin. Aus Alkohol umkrystallisirt

stellt es flache Nadeln und Blätter dar, deren Schmelzpunkt bei 107—108° C. liegt. Es ist in Wasser fast gar nicht, leicht dagegen in Alkohol löslich.

Eine auffallende Erscheinung ist es, dass der Schmelzpunkt der Substanz so niedrig liegend gefunden wurde, da das von Bernthsen dargestellte Monophenyl-phenylacetamidin erst bei 128—129° C. schmilzt[1]) und doch sonst, wie Bernthsen in einer kleinen Uebersicht[2]) gezeigt hat, die diphenylirten Amidine um ca. 32° C. höher schmelzen als die monophenylirten. Da die Analyse ziemlich genaue Resultate lieferte muss ich indess annehmen, dass meine Substanz rein war.

Elementaranalyse.

1) 0,2256 gr. Substanz gaben 0,6930 CO_2 = 0,1890 C. = 83,78 % und 0,1330 H_2O = 0,01477 H = 6,55 %.

2) 0,1984 gr. Substanz gaben bei t = 16° C. B = 767 mm. 17,2 CC. N = 0,02024 gr. N = 10,20 %.

Theorie.			Versuch.		
			I	II	
C_{20}	240 =	83,91	83,78	—	%
H_{18}	18 =	6,30	6,55	—	„
N_2	28 =	9,79	—	10,20	„
	286	100,00			

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Diphenylphenylacetamidins mit Platinchlorid und Salzsäure, so

1) Bernthsen, Annal. d. Ch. u. Pharm. 184 p. 344.
2) Bernthsen, Annal. d. Ch. u. Pharm. 184 p. 365.

erhält man das Platindoppelsalz der Base in Form von kleinen gelben Blättchen, die in Alkohol schwer löslich, in Wasser nahezu unlöslich sind. Dasselbe besitzt die Zusammensetzung:

$$\left(C_6H_5 . CH_2 . C \lessdot \begin{matrix} NC_6H_5 \\ NH\ C_6H_5 \end{matrix} . H\,Cl\right)_2 Pt\,Cl_4.$$

Platinbestimmung:

1) 0,2534 gr. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0505 Pt = 19,93 %.

2) 0,1504 gr. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0293 Pt = 19,48 %.

Berechnet:	Gefunden:	
	I	II
Pt = 19,82	19,93	19,48 %

II. Isophtalonitril und seine Derivate.

Isophtalonitril (Metadicyanbenzol).

$$C_6 H_4 < \begin{matrix} CN\ (1) \\ CN\ (3). \end{matrix}$$

Das Isophtalonitril ist bisher nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt worden. Nach der einen gewinnt man es durch Destillation von metabenzoldisulfonsaurem Kalium mit Cyankalium, nach der anderen durch Destillation von metabrombenzolsulfonsaurem Kalium mit Ferrocyankalium. Da die Darstellung der Metabrombenzolsulfonsäure eine ziemlich umständliche ist, wählte ich die erstere Methode.

Die Metabenzoldisulfonsäure stellte ich nach der von Heinzelmann[1]) gegebenen Vorschrift dar. Benzol wurde in dem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure gelöst, der Lösung ein gleiches Volumen derselben Säure zugesetzt und das Gemenge in einer auf-

1) Heinzelmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. 188 p. 159.

wärts gerichteten Retorte drei Stunden lang so stark erhitzt, dass die Retorte mit weissen Dämpfen gefüllt war, ohne dass Dämpfe entwichen. Die dunkelgefärbte dicke Masse wurde nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit Kalkmilch gesättigt, colirt und abgepresst. Die Colatur war jetzt nur noch wenig gefärbt und lieferte nach dem Fällen des Ca mit K_2CO_3 beim Eindampfen prismatische Krystalle von metabenzoldisulfonsaurem Kalium, die ich durch Umkrystallisiren reinigte. Allerdings enthielt das so erhaltene Salz, wie eine Kaliumbestimmung zeigte, noch geringe Mengen von benzolmonosulfonsaurem Kalium, allein es genügte zur Darstellung des Nitrils, da dieses durch Umkrystallisation von etwa vorhandenem Benzonitril leicht gereinigt werden kann. Das Vorhandensein von parabenzoldisulfonsaurem Kalium, das in dünnen Blättern krystallisirt, vermochte ich nicht zu constatiren.

Das Salz wurde bei 220—230° C. getrocknet, nach der von Barth und Senhofer[1]) gegebenen Vorschrift mit dem gleichen Gewicht fein gepulverten Cyankaliums (97—98 %) innig gemischt und in einer schwer schmelzbaren Glasretorte der Destillation unterworfen.

Barth und Senhofer geben an, dass sie auf diese Weise eine Ausbeute von 15 % an Isophtalonitril erhalten haben. Ich vermochte bei sorgfältigstem Arbeiten nicht mehr als 10 % der von der Theorie gegebenen Menge zu gewinnen. Auch verschiedene Destillationsversuche mit Cyankalium und Ferrocyankalium in anderen Mengenverhältnissen, sowohl für

1) Barth und Senhofer, Ber. d. d. ch. Ges. VIII p. 1481.

sich als auch nach Zusatz von Sand oder Eisenpulver ergaben keine grössere Ausbeute. Ich versuchte daher, ob nicht das Kalksalz, das leichter sein Krystallwasser verliert als das Kaliumsalz, und das auch beim Erhitzen mit Cyankalium nicht schmilzt wie jenes, eine grössere oder wenigstens eine gleiche Ausbeute wie das Kaliumsalz gebe. In der That erhielt ich aus diesem bei der Destillation mit $^2/_3$ seines Gewichts Cyankalium annähernd 12 % Ich habe in Folge dessen den grössten Theil des Nitrils aus dem Calciumsalze dargestellt und zwar benutzte ich, mich auf die Aussage Heinzelmanns verlassend, dass nach der oben beschriebenen Darstellungsmethode neben geringen Mengen der Monosulfonsäure nur die Metadisulfonsäure entstehe, das rohe Salz, welches ich durch Eindampfen der mit Kalkmilch gesättigten und colirten Benzoldisulfonsäure-Lösung erhielt.

Der Apparat, dessen ich mich späterhin zur Darstellung des Nitrils bediente, bestand in einer flachen kupfernen Retorte, die mit einem langen und weiten Glasrohre verbunden war, welch letzteres auf dem Boden einer als Vorlage dienenden Flasche mündete. Zu jeder Destillation nahm ich 120 gr. der gemischten Substanzen. Erst bei sehr starkem Erhitzen tritt die Reaction ein, ist dann aber im Verlauf weniger Minuten beendet. Das Nitril verdichtet sich an den Wänden des Glasrohres und der Vorlage. Durch Schütteln mit Wasser wurde es aus diesen entfernt und zugleich von dem mit entstandenen Ammoniumcarbonat gereinigt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol und zuletzt aus siedendem Wasser erhielt ich ganz weisse Krystalle, die scheinbar Isophtalonitril waren.

Elementaranalyse:

1) 0,1666 gr. Substanz gaben: 0,4564 CO_2 = 0,1245 C = 74,73 % und 0,0511 H_2O = 0,00567 H = 3,40 %.

2) 0,1031 gr. Substanz gaben bei t = 20° C., B = 756 mm. 20,1 CC. N = 0,0228738 gr. N = 22,18 %.

Theorie.		Versuch.	
		I	II
C_8 = 96	= 75,00	74,73	— %
H_4 = 4	= 3,13	3,40	— „
N_2 = 28	= 21,87	—	22,18 „
128	100,00		

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 156° C. Obgleich Limpricht[1]) den Schmelzpunkt bei 150° C. Barth und Senhofer[2]) denselben bei 158—159° C. (für die sublimirte Substanz bei 160° C — 161° C) liegend gefunden hatten, so glaubte ich doch, da sowohl Körner und Monselise[3]), als auch Br. Beyer[4]) denselben Schmelzpunkt wie ich erhalten hatten, dass meine Substanz rein sei, begnügte mich mit der Elementaranalyse und benutzte einen Theil derselben als Ausgangsmaterial zu der von mir beabsichtigten Untersuchung.

Im Verlaufe meiner Arbeit stellte sich indess heraus, dass mein Nitril nicht reines Isophtalonitril

1) H. Limpricht, Ann. d. Ch. u. Ph. 180 p. 92.

2) Barth u. Senhofer, Ann. d. Ch. u. Ph. 174 p. 236 und Ber. d. d. ch. Ges. VIII p. 1481.

3) Jahresbericht über Fortschritte d. Ch. 1876 p. 374.

4) Br. Beyer, Journ. f. pr. Ch. (2) 22 p. 352.

war, sondern dass es eine geringe Menge Terephtalonitril

$$\left(C_6H_4 \begin{matrix} CN\ (1) \\ CN\ (4) \end{matrix}\right)$$

beigemengt enthielt. Von diesem letzteren versuchte ich es durch Umkrystallisiren zu trennen, sah aber bald an dem Schmelzpunkt der verschiedenen Fractionen, dass dies nicht möglich sei.

In der Erwägung, dass aus den Nitrilen vielleicht ohne Mühe die Thioamide erhalten werden könnten, und da sich aus Thioamiden bekanntlich leicht die Nitrile regeneriren, versuchte ich die Thioamide darzustellen. Ich hoffte, dass diese sich leichter trennen liessen, als die Nitrile. Meine Voraussetzung bestätigte sich; das Thioisophtalamid war löslich in Alkohol und krystallisirte aus demselben in schönen Prismen, das Thioterephtalamid dagegen war amorph und in Alkohol unlöslich. Ich habe daher meinen gesammten noch vorhandenen Vorrath an Nitril in die Thioamide verwandelt und diese (ihre Darstellung und Eigenschaften sollen später beschrieben werden) theilweise durch blosses Erhitzen, theilweise durch Kochen mit Bleiacetat zurückverwandelt in die Nitrile. So erhielt ich das Terephtalonitril in kleinen bei 220° C. schmelzenden Nadeln, während das Isophtalonitril den Schmelzpunkt 159—160° C. zeigte.

Es verdient erwähnt zu werden, dass der Schmelzpunkt des Gemisches niedriger liegt als derjenige des am niedrigsten schmelzenden einheitlichen Nitrils, eine Thatsache, die wiederholt bei anderen Substanzen be-

obachtet worden ist. So fand z. B. Liebermann[1]). dass ein Gemisch gleicher Theile Paraoxybenzoësäure (Schmelzpunkt 210° C.) und Metaoxybenzoësäure (Schmelzpunkt 200° C.) bei 143—152° C. schmilzt.

Die Verunreinigung meines Isophtalonitrils mit Terephtalonitril scheint zu beweisen, dass die nach der Heinzelmann'schen Methode dargestellte rohe Disulfonsäure[2]) nicht lediglich aus Metasäure besteht, sondern geringe leicht übersehbare Mengen von Parasäure enthält. Es wäre allerdings denkbar, dass bei der hohen Temperatur, welche mit der Destillation des Calciumsalzes mit Cyankalium verbunden ist, eine Umsetzung von Meta- zu Paranitril stattfände, allein da Barth und Senhofer reines Isophtalonitril (Schmelzpunkt 158 bis 159° C. resp. 160—161° C.) durch Destillation von metabenzoldisulfonsaurem Kalium mit Cyankalium erhalten haben, besitzt diese Annahme wenig Wahrscheinlichkeit.

Das aus dem Thioisophtalamid erhaltene Isophtalonitril bildet zarte weisse Nadeln, die fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in (ca. 100 Th.) kochendem Wasser sind. In Benzol, Chloroform und Essigäther ist das Nitril leicht löslich, schwerer in Alkohol, nur wenig in Aether und fast gar nicht in Petroleumäther. Es sublimirt leicht und vollständig ohne sich zu zersetzen und verbreitet dabei einen schwachen, an Bittermandelöl erinnernden Geruch.

1) Liebermann, Ber. d. d. ch. Ges. X p. 1038.

2) Anmerkung. Heinzelmann hat seine Metadisulfonsäure in der Weise rein erhalten, dass er dieselbe in das Chlorid verwandelte, dieses durch Umkrystallisiren reinigte und dann durch Erhitzen mit Wasser wieder in die Säure überführte.

Dass das vorliegende Nitril lediglich der Metareiche angehört, erkannte ich daran, dass der aus ihm dargestellte Isophtalsäuremethylester bei 62—63° schmolz, dass die aus ihm dargestellte Isophtalsäure bei hoher Temperatur schmolz, um dann zu sublimiren und dass das Bariumsalz der Säure in zarten sehr leicht in Wasser löslichen Nadeln krystallisirte.

Thioisophtalamid.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C\,S\,NH_2 & (1) \\ C\,S\,NH_2 & (3). \end{matrix}$$

Das durch Destillation des benzoldisulfonsauren Calciums mit Cyankalium erhaltene rohe Nitril wurde in der zwölffachen Menge Alkohol gelöst und dieser Lösung eine dem Nitril gleiche Menge concentrirten alkoholischen Ammoniaks zugesetzt. In diese im Wasserbade erwärmte farblose Flüssigkeit wurde zwei Stunden lang ein Strom von Schwefelwasserstoff geleitet. Dann wurde das Gefäss gut verschlossen über Nacht bei Seite gestellt. Am Morgen war die ganze Flüssigkeit mit gelben Krystallen durchsetzt. Nachdem diese durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt waren, wurde versucht, sie aus Alkohol umzukrystallisiren. Es zeigte sich, dass nur der grössere Theil derselben in Lösung ging, während eine kleine Menge eines gelben, wie Schwefel aussehenden Pulvers ungelöst blieb. Der in Alkohol lösliche Theil wurde wiederholt umkrystallisirt und der Analyse unterworfen.

Elementaranalyse.

1) 0,2060 gr. Substanz gaben 0,3683 CO_2 = 0,1004 C = 48,73 % und 0,0830 H_2O = 0,00922 H = 4,47 %.

2) 0,1238 gr. Substanz gaben bei t = 16° C. B = 763 mm. 15,5 CC. N = 0,01814 gr. N = 14,65 %.

3) 0,2280 gr. Substanz gaben mit HNO_3 auf 260° C erhitzt und mit $BaCl_2$ gefällt 0,5525 $BaSO_4$ = 0,07588 S = 33,28 %.

4) 0,2734 gr. Substanz gaben mit KNO_3 und Na_2CO_3 geglüht und mit $BaCl_2$ gefällt 0,6634 $BaSO_4$ = 0,0911 S. = 33,32 %.

Theorie.			Versuch.				
			I	II	III	IV	
C_8	96 = 48,98		48,73	—	—	—	%.
H_8	8 = 4,08		4,47	—	—	—	„
N_2	28 = 14,29		—	14,65	—	—	„
S_2	64 = 32,65		—	—	33,28	33,32	„
	196	100,00.					

Es liegt also ein Thioamid vor. Um zu sehen, ob dasselbe die Metaverbindung sei, wurde eine Probe mit Kalilauge gekocht. Es fand dabei eine starke Ammoniakentwicklung statt. Beim Uebersättigen der gekochten Lösung mit Salzsäure entwickelten sich dann reichliche Mengen Schwefelwasserstoff, während ein voluminöses weisses Pulver zu Boden fiel. Letzteres wurde abfiltrirt, gewaschen und in siedendem Wasser

gelöst. Beim Erkalten der Lösung schieden sich zarte weisse Nadeln aus, welche bei hoher Temperatur schmolzen, um dann unzersetzt zu sublimiren. Sie wurden dadurch als Isophtalsäure erkannt und somit ist auch erwiesen, dass das geschwefelte Amid das Thioisophtalamid ist.

Dasselbe ist in Aether und Schwefelkohlenstoff wenig löslich, etwas leichter in siedendem Alkohol. Auch in Wasser ist es nicht ganz unlöslich. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 199—200° C. Zum grossen Theil zerlegt sie sich hierbei in Isophtalonitril und Schwefelwasserstoff, während eine gelbbraun gefärbte harzige Substanz zurückbleibt. Gegen Säuren ist das Thioisophtalamid ziemlich beständig. Bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure verändert es sich kaum. Ebenso verändert es sich wenig beim Kochen mit concentrirtem Ammoniak.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Thioisophtalamid mit wässriger Bleiacetatlösung, so tritt schon in der Kälte sehr bald Schwärzung ein. Erwärmt man das Gemisch, so ist nach kurzer Zeit das sämmtliche Thioamid zersetzt. Während an den Wandungen des Gefässes sich als schwarzer Spiegel Schwefelblei ansetzt, erhält man beim Eindampfen des Filtrates Isophtalonitril. In derselben Weise wie Bleiacetat wirken auch Quecksilberchlorid und frisch gefälltes Quecksilberoxyd.

Versetzt man Thioisophtalamid in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure, so tritt Schwefelwasserstoffentwicklung ein. Der Hauptsache nach scheint hierbei aber das Nitril zurückgebildet zu wer-

den. Das salzsaure Salz einer Base von der Zusammensetzung

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2NH_2 \\ CH_2NH_2 \end{matrix}$$

vermochte ich bei einem im Kleinen angestellten Versuche nicht zu erhalten.

Bei längerem Stehen an der Luft, besonders an der Sonne, verändert sich das Thioisophtalamid, indem die hellgelbe Farbe allmählich in eine braune übergeht.

Das bei der obenbeschriebenen Darstellung des Thioisophtalamids erhaltene gelbe in Alkohol unlösliche Pulver erwies sich als das Thioamid der Terephtalsäure. Es soll in einem späteren Abschnitt beschrieben werden.

Salzsaurer Isophtalimidoäthyläther.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C \leqslant \begin{matrix} NH \\ OC_2H_5 \end{matrix} \\ C \leqslant \begin{matrix} OC_2H_5 \\ NH \end{matrix} \end{matrix} . 2\,HCl.$$

Eine Lösung von Isophtalonitril in der sechsfachen Menge Benzol wurde mit 2 Molekülen absolutem Aethylalkohol versetzt und mit gut getrocknetem Salzsäuregas gesättigt. Darauf wurde das Gefäss gut verschlossen bei Seite gestellt. Nach Verlauf einer halben Stunde begann die Flüssigkeit sich zu trüben. Am Boden des Gefässes schied sich ein Oel ab, das nach

kurzer Zeit krystallinisch erstarrt war. Nach zweitägigem Stehenlassen wurde die Krystallmasse vom Benzol getrennt, mit absolutem Aether gewaschen und neben Schwefelsäure und Natriumhydrat unter der Luftpumpe getrocknet. Die trockene Substanz wurde nochmals mit wasserfreiem Aether schnell zerrieben, gewaschen und wieder getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene weisse Pulver wurde analysirt. Es war der salzsaure Isophtalimidoäthyläther.

Elementaranalyse.

1) 0,1350 gr. Substanz gaben 0,2432 CO_2 = 0,06633 C = 49,13 % und 0,073 H_2O = 0,008111 H = 6,01 %.

2) 0,2482 gr. Substanz gaben bei t = 24° C. B = 763 mm. 21,8 CC. N = 0,024547 gr. N = 9,89 %.

3) 0,3446 gr. Substanz gaben 0,3410 Ag Cl = 0,08436 Cl = 24,48 %.

	Theorie.		Versuch.			
			I	II	III	
C_{12}	= 144	= 49,15	49,13	—	—	%
H_{18}	= 18	= 6,14	6,01	—	—	„
N_2	= 28	= 9,56	—	9,89	—	„
O_2	= 32	= 10,92	—	—	—	„
Cl_2	= 71	= 24,23	—	—	24,48	„
	293	100,00				

Der salzsaure Isophtalimidoäthyläther zieht aus der Luft begierig Feuchtigkeit an. Er hat einen brennenden

Geschmack. In Alkohol und Aether ist er wenig löslich, leicht dagegen in Wasser. Er reagirt sauer. In wässriger Lösung beginnt er schon nach wenigen Minuten sich zu zersetzen. Die Flüssigkeit trübt sich und am Boden des Gefässes scheidet sich ein gelbliches Oel ab, welches Isophtalsäureäthylester ist, während in der darüberstehenden Flüssigkeit Ammoniumchlorid nachgewiesen werden kann. Die Zersetzung vollzieht sich auch hier nach der Gleichung:

$$C_6H_4 \begin{cases} C(NH)OC_2H_5 \\ C(NH)OC_2H_5 \end{cases} + 2\,HCl + 2\,H_2O =$$

$$2\,NH_4Cl + C_6H_4 \begin{cases} C(O)OC_2H_5 \\ C(O)OC_2H_5 \end{cases}$$

Erhitzt man die Verbindung im Capillarröhrchen, so erweicht sie bei ca. 255° C., aber erst oberhalb 270° C. ist sie vollständig geschmolzen. Schon bei 100° C. zersetzt sie sich indess in Chloräthyl und Isophtalamid.

Als im Verlauf meiner Arbeit grössere Mengen des salzsauren Isophtalimidoäthers dargestellt werden mussten, wurde als Lösungsmittel für das Isophtalonitril absolut wasser- und alkoholfreier Essigäther verwandt. Aus diesem krystallisirt die Verbindung ohne vorher als Oel zu Boden zu fallen, in zarten weissen Nadeln aus, die nur schnell abfiltrirt und getrocknet zu werden brauchen, um reines Material darzustellen.

Ich habe versucht, auch die Existenz des Isophtalamidchlorids von der Zusammensetzung

$$C_6H_4 \begin{cases} C \begin{cases} NH_2 \\ OC_2H_5 \\ Cl \end{cases} \\ C \begin{cases} NH_2 \\ OC_2H_5 \\ Cl \end{cases} \end{cases} . 2\,HCl$$

zu beweisen. Da ich zuerst annahm, dass die aus Essigäther auskrystallisirten Nadeln vielleicht die betreffende Verbindung seien, die erst beim Trocknen im Vacuum zwei Moleküle Salzsäure verlören, wurde eine Probe schnell zwischen Fliesspapier getrocknet, im geschlossenen Röhrchen gewogen und analysirt. Allein es zeigte sich, dass diese Krystalle schon lediglich das Salz des Imidoäthers waren.

Chlorbestimmung:

0,2275 gr. Substanz erforderten bei der Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung 16.1 CC. $AgNO_3$ entsprechend 0,057155 Cl = 25,12 %.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 24,54	25,12 %

Möglicherweise ist das aus seiner Lösung in Benzol sich ausscheidende Oel die gesuchte Verbindung, die erst durch Abgabe von zwei Molekülen H Cl in die krystallinische Form des Imidoäthers übergeht.

Beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in ein Gemisch entsprechender Mengen Isophtalonitril, Alkohol,

Platinchlorid und Essigäther scheidet sich am Boden eine ölige Flüssigkeit ab, welche wahrscheinlich das Platindoppelsalz des Amidchlorids oder Imidoäthers ist. Will man diese Verbindung isoliren, so zersetzt sie sich und nach kurzer Zeit ist sie in Ketten kleiner Octaeder von Platinsalmiak umgewandelt.

Isophtalimidoäthyläther.

$$C_6H_4 \begin{cases} C \leqslant \begin{matrix} NH \\ OC_2H_5 \end{matrix} \\ C \leqslant \begin{matrix} OC_2H_5 \\ NH. \end{matrix} \end{cases}$$

Der salzsaure Isophtalimidoäthyläther wurde mit wässriger concentrirter Kalilauge geschüttelt. Es schied sich dabei an der Oberfläche der Flüssigkeit ein dickes Oel ab, das mit Aether aufgenommen wurde. Die von der wässrigen Flüssigkeit abgehobene und durch Chlorcalcium entwässerte ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers den Isophtalimidoäthyläther in kleinen geruchlosen Nadeln, die im Munde Brennen erzeugen, bei etwa 66° C. schmelzen, in Wasser schwer, leichter in Alkohol und Aether löslich sind.

Elementaranalyse:

1) 0,2637 gr. Substanz gaben 0,6317 CO_2 = 0,17228 C = 65,33 % und 0,1695 H_2O = 0,01883 H = 7,14 %.

2) 0,2290 gr. Substanz gaben bei t = 22° C. B = 757 mm. 26,2 CC. N = 0,02956 gr. N = 12,91 %.

	Theorie.		Versuch.		
			I	II	
C_{12}	= 144	= 65,45	65,33	—	%
H_{16}	= 16	= 7,27	7,14	—	„
N_2	= 28	= 12,73	—	12,91	„
O_2	= 32	= 14,55	—	—	„
	220	100,00			

Erhitzt man den Isophtalimidoäthyläther, so tritt bei 120° C. unter heftiger Gasentwickelung Zersetzung in Aethylalkohol und Isophtalonitril ein. Eine im Capillarröhrchen bis auf 200° C. erhitzte und dann wieder erkaltete Probe zeigte den Schmelzpunkt von 157° C.

Isophtalimidomethyläther.

$$C_6H_4 \begin{cases} C \begin{cases} NH \\ OCH_3 \end{cases} \\ C \begin{cases} OCH_3 \\ NH. \end{cases} \end{cases}$$

Das salzsaure Salz dieser Verbindung erhält man in derselben Weise, wie das des entsprechenden Aethyläthers. Auch in seinen Eigenschaften zeigt es sich diesem sehr ähnlich. Eine Chlorbestimmung gab folgendes Resultat:

Chlorbestimmung:

0,470 gr. Substanz gaben 0,5020 Ag Cl = 0,1242 Cl = 26,43 %.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}\ H_{14}\ N_2\ O_2\ Cl_2$	
Cl = 26,79	26,43 %.

Der Isophtalsäuremethylester

$$\left(C_6\ H_4 < \begin{matrix} C\ OOCH_3 \\ C\ OOCH_3 \end{matrix}\right)$$

welcher aus der wässrigen Lösung des salzsauren Imidoäthers in kleinen Nadeln auskrystallisirt, schmilzt bei 62—63° C. A. Baeyer[1]) und V. Meyer[2]) fanden den Schmelzpunkt dieser Substanz bei 63—65° C., Barth und Senhofer[3]) bei 64° C. liegend.

Der freie Isophtalimidomethyläther, durch Kalilauge aus dem salzsauren Salz dargestellt, bildet kleine Nadeln, die bei 59—62° C. schmelzen.

Isophtalamid.

$$C_6\ H_4 < \begin{matrix} C\ O\ NH_2 \\ C\ O\ NH_2. \end{matrix}$$

Die salzsauren Isophtalimidoäther zerfallen, ebenso wie dies von den übrigen Imidoäthern gezeigt worden ist, beim Erhitzen in die entsprechenden Alkylchloride und Isophtalamid. Um zu zeigen, dass die

1) A. Bayer, Annal. d. Ch. u. Ph. 166 p. 340.
2) V. Meyer, Ber. d. d. ch. Ges. 4 p. 262.
3) Barth u. Senhofer, Annal. d. Ch. u. Ph. 174 p. 236.

Zersetzung auch hier quantitativ von Statten geht, wurde in derselben Weise verfahren, wie dies weiter oben bei der Darstellung des Phenylacetamids angegeben ist. Es wurde aber zu dem betreffenden Versuch nicht die reine Isophtalsäureverbindung verwandt, sondern ein aus dem bei 156° C. schmelzenden Nitril erhaltenes Gemisch der salzsauren Iso- und Terephtalimidoäthyläther. 4,732 gr. eines solchen Gemisches verloren, allmählich bis auf 200° C. erhitzt, an Gewicht 2,043 gr. das ist 43,14 %. Entweichen aber von

$$C_6 H_4 \left(C \begin{matrix} NH \\ OC_2 H_5 \end{matrix} \right)_2 . 2 H Cl$$

$2 C_2 H_5 Cl$, so beträgt der Verlust 44,02 %. Die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit wurde an ihrem Siedepunkt als Chloräthyl erkannt. Das erhaltene Amid bestand aus einem in Blättchen und einem anderen in Wärzchen krystallisirenden Körper. Durch Umkrystallisiren von einander getrennt schmolzen beide oberhalb 270° C. Der Schmelzpunkt des Gemisches lag bei 265—268° C. Das aus reinem salzsaurem Isophtalimidoäther erhaltene Isophtalamid bildet kleine glänzende Blättchen, die in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich sind und oberhalb 270° C. schmelzen.[1]) Die Analyse desselben lieferte folgende Resultate:

---

1) Anmerkung. Das Isophtalamid wird von B. Beyer als ein bei 265° C. schmelzendes Pulver beschrieben. (Journ. f. pr. Chem. [2] 22 p. 352.) Das Amid der Terephtalsäure bezeichnen Warren de la Rue und H. Müller als amorph und in allen Lösungsmitteln unlöslich. (Annal. d. Ch. u. Ph. 121 p. 90.)

Elementaranalyse.

0,2026 gr. Substanz gaben 0,4340 CO_2 = 0,11836 C = 58,42 % und 0,0910 H_2O = 0,01011 H = 4,99 %.

Theorie.			Versuch.
C_8	= 96	= 58,54	58,42 %
H_8	= 8	= 4,88	4,99 „
N_2	= 28	= 17,07	— „
O_2	= 32	= 19,51	— „
	164	100,00	

Isophtalamidin.

$$C_6H_4 \begin{cases} C \leqslant \begin{matrix} NH \\ NH_2 \end{matrix} \\ C \leqslant \begin{matrix} NH_2 \\ NH. \end{matrix} \end{cases}$$

In etwa die zehnfache Gewichtsmenge concentrirten alkoholischen Ammoniaks wurde salzsaurer Isophtalimidoäther eingetragen. Es schieden sich anfangs reichliche Mengen von Salmiak aus. Nach halbstündigem Digeriren der Mischung im Wasserbade war der Salmiak vollständig verschwunden und klare Lösung eingetreten. Die Lösung wurde im Wasserbade vom Ammoniak befreit und zur Krystallisation eingeengt. Beim Erkalten des Rückstandes schieden sich glänzende Prismen des

salzsauren Isophtalamidins ab. Demnach war auch hier die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6H_4 \begin{cases} C \leqslant \begin{matrix} NH \\ OC_2H_5 \end{matrix} \\ C \leqslant \begin{matrix} OC_2H_5 \\ NH \end{matrix} \end{cases} \cdot 2\,HCl + 2\,NH_3$$

$$= 2\,C_2H_6O + C_6H_4 \begin{cases} C \leqslant \begin{matrix} NH \\ NH_2 \end{matrix} \\ C \leqslant \begin{matrix} NH_2 \\ NH \end{matrix} \end{cases} \cdot 2\,HCl.$$

Die Analyse des Salzes lieferte folgende Resultate:

Elementaranalyse.

1) 0,1850 gr. Substanz gaben 0,2786 CO_2 = 0,07598 C = 41,07 % und 0,0866 H_2O = 0,00962 H = 5,20 %.

2) 0,1253 gr. Substanz gaben bei t = 19° C. B = 753 mm. 26,0 CC. N = 0,02961 gr. N = 23,63 %.

3) 0,1845 gr. Substanz erforderten bei der Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung 15,7 CC. Ag NO_3 = 0,055735 Cl = 30,20 %.

Theorie.			Versuch.			
			I	II	III	
C_8	= 96	= 40,85	41,07	—	—	%.
H_{12}	= 12	= 5,11	5,20	—	—	„
N_4	= 56	= 23,83	—	23,63	—	„
Cl_2	= 71	= 30,21	—	—	30,20	„
	235	100,00				

Das salzsaure Isophtalamidin ist leicht in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol löslich.

Versetzt man eine verdünntere wässrige Lösung des Salzes mit Natronlauge, so tritt scheinbar keine Veränderung ein. Nach einiger Zeit entsteht indess der Geruch nach Ammoniak und es findet Zersetzung statt. Dagegen scheidet sich auf Zusatz concentrirtester Natronlauge zu einer ganz concentrirten Lösung des salzsauren Amidins ein Oel ab, welches, von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, bald zu einer aus kleinen Nädelchen bestehenden Masse erstarrt. Das auf diese Weise darstellbare freie Amidin zieht aus der Luft Kohlensäure an, besitzt stark laugenhaften Geschmack und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, zersetzt sich aber in diesen Lösungen bald unter Entwickelung von Ammoniak. Da die Base in Aether und Benzol unlöslich ist, überhaupt ein passendes Lösungsmittel zur Umkrystallisation derselben nicht gefunden werden konnte, so hat sie bis jetzt in analysirbarem Zustande nicht dargestellt werden können.

Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren Isophtalamidins mit Platinchlorid, so fällt das Doppelsalz nieder.

$$C_6H_4 \begin{cases} C \leqslant \begin{matrix} NH \\ NH_2 \end{matrix} \\ C \leqslant \begin{matrix} NH_2 \\ NH \end{matrix} \end{cases} . 2\,HCl . PtCl_4.$$

Es bildet rothe, glänzende Krystalle und ist in Wasser und Alkohol schwer löslich.

Platinbestimmung.

0,4645 gr. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,1581 gr. Pt = 34,04 %.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8 H_{12} N_4 Cl_6 Pt$	
Pt = 34,03.	34,04 %.

Schwefelsaures Isophtalamidin.

$$C_6 H_4 \begin{cases} C \leqslant \begin{matrix} NH \\ NH_2 \end{matrix} \\ C \leqslant \begin{matrix} NH_2 \\ NH \end{matrix} \end{cases} . H_2 SO_4.$$

Das schwefelsaure Isophtalamidin erhält man beim Auflösen der rohen Base in der entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure oder durch Umsetzung des salzsauren Salzes mit Silbersulfat. Es ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in glasglänzenden Blättchen.

Schwefelsäurebestimmung.

0,2922 gr. Substanz gaben 0,257 Ba SO_4 = 0,1081 $H_2 SO_4$ = 36,98 %.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8 H_{10} N_4 . H_2 SO_4$	
$H_2 SO_4$ = 37,69	36,98 %.

Salpetersaures Isophtalamidin.

$$C_6H_4 \begin{cases} C \begin{cases} NH \\ NH_2 \end{cases} \\ C \begin{cases} NH_2 \\ NH \end{cases} \end{cases} . 2\,HNO_3.$$

Das salpetersaure Isophtalamidin, durch Umsetzung des salzsauren Salzes mit Silbernitrat erhalten, bildet kleine in Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln.

Stickstoff-Bestimmung.

0,1605 gr. Substanz gaben bei t = 18° C. B = 752 mm. 41,1 CC. N = 0,046965 gr. N = 29,26 %.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_{12}N_6O_6$	
N = 29,16	29,26 %.

Isophtalamidinsilber.

$$C_6H_4 \begin{cases} C \begin{cases} N\,Ag \\ NH_2 \end{cases} \\ C \begin{cases} NH_2 \\ N\,Ag. \end{cases} \end{cases}$$

Das Isophtalamidin bildet eine Silberverbindung von der obigen Zusammensetzung. Zur Darstellung derselben wurden die concentrirten wässrigen Lösungen von 2 Molekülen Silbernitrat und einem Molekül Isophtal-

amidinnitrat zusammengegossen und das Gemisch mit einer der Salpetersäure der beiden Salze entsprechenden Gewichtsmenge Kaliumhydroxyd erhitzt. Man erhält so einen amorphen weissen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist, in Ammoniak und Salpetersäure sich aber leicht löst und am Licht sich dunkel färbt. Das abfiltrirte, mit heissem Wasser gewaschene und getrocknete Pulver wurde der Analyse unterworfen. Dieselbe ergab die für die Verbindung $C_8 H_8 N_4 Ag_2$ berechneten Werthe.

Elementaranalyse.

1) 0,3200 gr. Substanz gaben 0,3035 CO_2 = 0,08277 C 25,84 % und 0,0752 H_2O = 0,00835 H = 2,61 %.

2) 0,2230 gr. Substanz hinterliessen beim Glühen 0,1260 gr. Ag = 56,50 %.

	Theorie.		Versuch.		
			I	II	
C_8 =	96	= 25,53	25,84	—	%
H_8 =	8	= 2,13	2,61	—	„
N_4 =	56	= 14,89	—	—	„
Ag_2 =	216	= 57,45	—	56,50	„
	376	100,00			

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Isophtalamidin.

Gleiche Aequivalente salzsauren Isophtalamidins und frisch geschmolzenen Natriumacetats wurden mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid übergossen

und das Gemisch eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Produkt mit Alkohol versetzt und von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirt. Das Filtrat wurde im Wasserbade eingedampft. Der Rückstand desselben enthielt ausser Chlornatrium und geringen Mengen des abfiltrirten Niederschlages nur noch Acetamid. Letzteres wurde dadurch nachgewiesen, dass auf Zusatz von Natronlauge zu der concentrirten wässrigen Lösung in der Kälte der Geruch nach Ammoniak nicht entstand, wohl aber beim Kochen, da Acetamid erst beim Erwärmen mit Natronlauge in Ammoniak und essigsaures Natron übergeht. Den auf dem Filter verbliebenen Rückstand wusch ich mit Wasser und versuchte ihn behufs Umkrystallisation in Alkohol zu lösen. Allein es zeigte sich, dass er sowohl in diesem, als auch in allen sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich war. Nur in erwärmter concentrirter Schwefelsäure löste er sich, schied sich aber beim Verdünnen derselben mit Wasser wieder aus. Da ich in Folge dessen genöthigt war, den nicht gereinigten Körper zu analysiren, aber wohl annehmen konnte, dass eine Analyse keine stimmenden Zahlen liefern würde, stellte ich eine neue Portion dar und verwandte zu dieser Darstellung ganz reine und staubfreie Materialien. Das aus diesen in der oben beschriebenen Weise erhaltene Produkt wurde mit heissem Wasser gewaschen, bei 105° C. getrocknet und analysirt.

Elementaranalyse.

1) 0,1725 gr. Substanz gaben 0,3918 CO_2 = 0,10685 C = 61,94 % und 0,0769 H_2O = 0,008544 H = 4,95 %.

2) 0,1270 gr. Substanz gaben bei t = 20° C., B = 759 mm. 25,8 CC. N = 0,029479 gr. N = 23,21 %.

3) 0,2027 gr. Substanz gaben 0,4583 CO_2 = 0,125 C = 61,67 % und 0,0837 H_2O = 0,0093 H = 4,58 %.

4) 0,1495 gr. Substanz gaben bei t = 20° C., B = 754 mm. 30,8 CC. N = 0,03495 gr. N = 23,38 %.

Aus den erhaltenen Zahlen lässt sich, vorausgesetzt dass kein Gemenge verschiedener, wegen ihrer Unlöslichkeit von einander nicht zu trennender Substanzen vorlag, nur eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{16} H_{15} N_5 O_2$ berechnen.

Theorie.		Versuch.				
		I	II	III	IV	
C_{16} = 192	= 62,13	61,94	—	61,67	—	%
H_{15} = 15	= 4,85	4,95	—	4,58	—	„
N_5 = 70	= 22,66	—	23,21	—	23,38	„
O_2 = 32	= 10,36	—	—	—	—	„
309	100,00					

Diese Verbindung würde nach der Gleichung:

$$2\,C_8 H_{10} N_4 + C_4 H_6 O_3 + C_2 H_4 O_2 =$$
$$C_{16} H_{15} N_5 O + 3\,C_2 H_3 O N H_2.$$

sich gebildet haben und müsste folgende Constitution besitzen:

$$C_6 H_4 \begin{cases} CO\,NH_2 \\ C \leqslant NH \end{cases}$$
$$C_6 H_4 \begin{cases} C \leqslant NH \\ CO\,NH_2. \end{cases}$$

Es wäre demnach das Isophtalamidin zur Hälfte durch Austausch des (NH) durch O in Amid umgewandelt worden, zur anderen Hälfte würde es gegen Essigsäureanhydrid in derselben Weise reagirt haben, wie Benzamidin, welches in gleicher Reaction im Dibenzimidin

$$C_6H_5 . C \leqslant \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}$$
$$C_6H_5 . C \leqslant \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}$$

übergeht. (Vergl. Pinner und Klein, Ber. d. d. ch. Ges. XI p. 8.)

Es ist schwer für eine derartige Verbindung eine passende rationelle Bezeichnung zu finden.

Durch längeres Kochen mit concentrirter Kalilauge oder durch Erhitzen mit der zehnfachen Menge Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° C. wird die Verbindung in Isophtalsäure und Ammoniak zerlegt.

Isophtalimidothioäthyläther.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C \leqslant \begin{matrix} NH \\ SC_2H_5 \end{matrix} \\ C \leqslant \begin{matrix} SC_2H_5 \\ NH. \end{matrix} \end{matrix}$$

In eine Lösung von einem Molekül Isophtalonitril und 2 Molekülen Aethylmercaptan in der zehnfachen Menge Essigäther wurde Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet und dann die Flüssigkeit wohlverschlossen bei Seite gestellt. Nach Verlauf von mehreren Stunden

begannen an den Wandungen des Gefässes sich kleine feste weisse Warzen anzusetzen, und nach einigen Tagen war die Krystallisation beendet. Die Krystalle wurden durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, mit absolutem Aether gewaschen und analysirt. Obgleich die Analysen keine scharfen Zahlen lieferten, geht doch zur Genüge aus denselben hervor, dass der Körper der erwartete salzsaure Isophtalimidothioäthyläther ist, der nur, da er an der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht, geringe Mengen von Wasser enthielt.

Elementaranalyse.

1) 0.2100 gr. Substanz gaben 0.3204 CO_2 = 0,08738 C = 41,61 % und 0,1105 H_2O = 0.01227 H = 5,84 %.

2) 0,1842 gr. Substanz gaben 0,2766 CO_2 = 0,07543 C = 40,95 % und 0,1046 H_2O = 0,011622 H = 6,31 %.

3) 0,2796 gr. Substanz gaben 0,4202 CO_2 = 0,1146 C = 40,99 % und 0,1435 H_2O = 0,01594 H = 5,70 %.

4) 0,1375 gr. Substanz gaben bei t = 16° C. B = 764 mm. 9,7 CC. N = 0,01137 gr. N = 8,27 %.

5) 0,2140 gr. Substanz gaben mit KNO_3 und Na_2CO_3 geglüht und mit $BaCl_2$ gefällt, 0,2850 $BaSO_4$ = 0,03914 S = 18,29 %.

6) 0,2390 gr. Substanz gaben 0,2030 gr. AgCl = 0,05022 Cl = 21,01 %.

Theorie

für $C_{12}H_{18}N_2S_2Cl_2$				für $C_{12}H_{18}S_2N_2Cl_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$			
C_{12}	= 144	= 40,30	%.	C_{12}	= 144	= 40,91	%.
H_{18}	= 18	= 5,54	„	H_{21}	= 21	= 5,97	„
N_2	= 28	= 8,62	„	N_2	= 28	= 7,95	„
S_2	= 64	= 19,69	„	S_2	= 64	= 18,18	„
Cl_2	= 71	= 21,85	„	Cl_2	= 71	= 20,17	„
	325	100,00		O $1\frac{1}{2}$	24	= 6,82	„
					352	100,00	

Versuch.

	I	II	III	IV	V	VI	
C	41,61	40,95	40,99	—	—	—	%
H	5,84	6,31	5,70	—	—	—	„
N	—	—	—	8,27	—	—	„
S	—	—	—	—	18,29	—	„
Cl	—	—	—	—	—	21,01	„

Der salzsaure Isophtalimidothioäthyläther ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether. Frisch dargestellt löst er sich klar in Wasser und erst wenn alles gelöst ist trübt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung eines Oeles, das im Vacuum zu kleinen, leicht schmelzbaren Nadeln erstarrt. Eine Analyse dieser Verbindung zeigte, dass sie der erwartete Isophtalsäurethioäthylester ist, dass also in derselben Weise wie die anderen Imidoäther auch der salzsaure Isophtalimidothioäthyläther durch Wasser in Ammoniumchlorid und den entsprechenden Säureester zersetzt wird.

Elementaranalyse.

0,1773 gr. Substanz gaben 0,369 CO_2 = 0,10064 C = 56,76 % und 0,0915 H_2O = 0,01015 H = 5,72 %.

	Theorie		Versuch.
für $C_6H_4 < \begin{matrix} CO\,SC_2H_5 \\ CO\,SC_2H_5 \end{matrix}$.			
C_{12}	= 144	= 56,69	56,76 %
H_{14}	= 14	= 5,51	5,72 „
S_2	= 64	= 25,20	— „
O_2	= 32	= 12,60	— „
	254	100,00	

Die Anwesenheit von Schwefel, sowie die Abwesenheit von Stickstoff wurde qualitativ nachgewiesen.

Erhitzt man den salzsauren Isophtalimidothioäthyläther, so beginnt er bei circa 175° C. sich gelb zu färben und bei etwa 190° C. schmilzt er unter Zersetzung. Die Zersetzung geht scheinbar in derselben Weise von Statten, wie bei den anderen Imidoäthern, so dass sich in erster Linie Chloräthyl und Thioisophtalamid bilden. Allein letzteres zersetzt sich bei dieser Temperatur vollständig. Ich versuchte die Zersetzung genauer zu untersuchen und erhitzte daher eine grössere Menge des Salzes im Oelbade bis auf 190° C. Es entstand dabei der Geruch nach Schwefelwasserstoff und Mercaptan. Allein abgesehen von einer geringen Menge des Nitrils, das an die oberen Theile des Kolbens sublimirt war und das

an seinem bei 158° C. gefundenen Schmelzpunkt erkannt wurde, bestand der wieder erkaltete Inhalt des Kolbens aus einer widerlich riechenden, braun gefärbten Harzmasse, aus der ich keinen einheitlichen Körper zu isoliren vermochte. Durch Schütteln mit Natronlauge kann man aus dem salzsauren Salz den freien Isophtalimidothioäthyläther darstellen. Man erhält ihn in Form eines Oeles, das sehr bald krystallinisch erstarrt. Er zersetzt sich sehr leicht, wahrscheinlich in Mercaptan und Isophtalonitril.

III. Ueber einige Derivate des Terephtalonitrils.

Thioterephtalamid.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CSNH_2\ (1) \\ CSNH_2\ (4). \end{matrix}$$

Das Thioterephtalamid, dessen Darstellung schon bei der Beschreibung des Thioisophtalamids erwähnt wurde, stellt ein hellgelbes in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlösliches Pulver dar, dessen Elementaranalyse folgende Resultate lieferte:

Elementaranalyse.

0,1397 gr. Substanz gaben 0,2517 CO_2 = 0,068645 C = 49,13 % und 0,0565 H_2O = 0,00627 H = 4,48 %.

Theorie.			Versuch.
C_8	= 96 =	48,98	49,13 %.
H_8	= 8 =	4,08	4,48 „
N_2	= 28 =	14,29	— „
S_2	= 64 =	32,65	— „
	196	100,00	

Im Capillarröhrchen erhitzt, schmilzt die Verbindung erst bei 263° C., sie zersetzt sich aber schon vorher zum Theil in Schwefelwasserstoff und Terephtalonitril. Durch Kochen mit Natronlauge wird sie in Terephtalsäure übergeführt. Auch in ihren sonstigen Reactionen gleicht sie vollständig dem Thioisophtalamid, nur ist sie bedeutend beständiger als dieses. So z. B. lässt sie sich weniger leicht in das Nitril zurückverwandeln. Theils dieses letzteren Grundes wegen, theils und zwar hauptsächlich auch deswegen, weil mir überhaupt nicht hinreichendes Material zur Verfügung stand, habe ich das reine Terephtalonitril nur in sehr geringer Menge in Händen gehabt, war also nicht in der Lage, auch dieses in die Imidoäther überzuführen. Allein wie weiter oben erwähnt wurde, habe ich auf das bei 156° C. schmelzende Nitril, das sich als ein Gemisch von Iso- und Terephtalonitril erwies, verschiedene Alkohole und trockenes Salzsäuregas einwirken lassen und so Gemische von Imidoäthern der Iso- und Terephtalsäure erhalten. Die Imidoäther lassen sich zwar nicht trennen, allein daraus, dass sie bei der Analyse gut stimmende Zahlen ergaben[1]) und bei der Zersetzung mit Ammoniak zwei von einander leicht zu trennende Amidine lieferten, von denen das eine in grösserer Menge gewonnene identisch ist mit dem aus reinem Isophtalonitril dargestellten, geht hervor, dass auch das Terephtalonitril mit grösster Leichtigkeit in die Imidoäther übergeführt werden kann.

1) Beispielsweise wurde sowohl der freie Imidopropyläther als auch das salzsaure Salz desselben vollständig analysirt.

Terephtalamidin.

$$C_6H_4 \begin{cases} (1)\ C \leqslant \begin{matrix} NH \\ NH_2 \end{matrix} \\ (4)\ C \leqslant \begin{matrix} NH_2 \\ NH. \end{matrix} \end{cases}$$

Digerirt man ein Gemisch der salzsauren Imidoäther mit alkoholischem Ammoniak, so löst sich nur das entstandene salzsaure Salz des Isophtalamidins auf, während das salzsaure Terephtalamidin als in absolutem Alkohol unlösliches Pulver in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Aus Wasser umkrystallisirt bildet es harte, glänzende, anscheinend rhombische Krystalle, deren Analyse folgende Resultate gab.

Elementaranalyse.

1) 0,2022 gr. Substanz gaben 0,3015 CO_2 = 0,08223 C = 40,67 % und 0,0955 H_2O = 0,01061 H = 5,25 %.

2) 0,2008 gr. Substanz gaben bei t = 18,5° C. B = 755 mm. 42,4 CC. N = 0,04853 gr. N = 24,16 %.

3) 0,1796 gr. Substanz erforderten bei der Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung 15,1 CC. Ag NO_3 = 0,053605 Cl = 29,84 %.

Theorie.			Versuch.			
			I	II	III	
C_8	= 96 =	40,85	40,67	—	—	%
H_{12}	= 12 =	5,11	5,25	—	—	„
N_4	= 56 =	23,83	—	24,16	—	„
Cl_2	= 71 =	30,21	—	—	29,84	„
	235	100,00				

Die freie Base vermochte ich auch hier nicht rein zu erhalten. Das Platinsalz bildet kleine gelbe Krystalle, die in Wasser sehr schwer löslich sind.

Platinbestimmung.

0,4076 gr. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,1376 gr. Pt = 33,76 %.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8 H_{12} N_4 Cl_6 Pt$	
Pt = 34,03.	33,76 %.

Das schwefelsaure Terephtalamidin ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in kleinen Säulen. Das salpetersaure Salz ist etwas leichter löslich und krystallisirt in dünnen langen Nadeln.

Durch Kochen mit Natronlauge werden sämmtliche Salze des Terephtalamidins in die amorphe und nicht schmelzende Terephtalsäure übergeführt.

Auf ein Gemenge der Imidoäther der Iso- und Terephtalsäure habe ich auch Essigsäureanhydrid und auf die entsprechenden salzsauren Imidoäther Methylamin, Aethylamin und Dimethylamin einwirken lassen. Leider war es mir später aus Mangel an Ausgangsmaterial nicht mehr gestattet, diese Reactionen mit den beiden isomeren reinen Imidoäthern zu wiederholen. Ich will indess der Vollständigkeit halber auch diese Versuche hier in aller Kürze erwähnen.

Beim Kochen der Imidoäther mit Essigsäureanhydrid erhielt ich ein gelbbraun gefärbtes Oel, das selbst nach langem Stehen im Vacuum nicht krystallisiren wollte. Auch durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure, nach welcher Methode Pinner und Klein[1]) leicht die Imidoacetate der Benzoësäure und β-Naphtoësäure erhielten, vermochte ich nicht zum Ziele zu gelangen. Erst als ziemlich concentrirte Salzsäure angewandt wurde, liess sich eine in mikroscopisch kleinen Nädelchen krystallisirende Materie isoliren, die bei hoher Temperatur schmilzt und in Wasser und Alkohol schwer löslich ist. Die Analyse derselben zeigte, dass aus dem erwarteten Imidoacetat

$$C_6H_4 \begin{cases} C \leqslant \begin{matrix} NH \\ OC_2H_3O \end{matrix} \\ C \leqslant \begin{matrix} OC_2H_3O \\ NH \end{matrix} \end{cases}$$

eine Imidgruppe abgespalten und durch Sauerstoff ersetzt war, dass also dem vorliegenden Körper die Formel:

$$C_6H_4 \begin{cases} C \leqslant \begin{matrix} O \\ OC_2H_3O \end{matrix} \\ C \leqslant \begin{matrix} OC_2H_3O \\ NH \end{matrix} \end{cases}$$

zukommt. Die Abspaltung der Imidgruppe ist jedenfalls durch die Salzsäure bewirkt.

Elementaranalyse.

1) 0,2382 gr. Substanz gaben 0,5005 CO_2 = 0,1365 C = 57,30 % und 0,0945 H_2O = 0,0105 H = 4,41 %.

1) Pinner und Klein, Ber. d. d. ch. Ges. XI p. 9 u. 1487.

2) 0,2016 gr. Substanz gaben bei t = 22,5° C. B = 756 mm. 10,1 CC. N = 0,01135 gr. N = 5,63 %.

3) 0,1955 gr. Substanz gaben bei t = 19° C. B = 758 mm. 9,6 CC. N = 0,01101 gr. N = 5,63 %.

Theorie.			Versuch.			
			I	II	III	
C_{12}	= 144	= 57,83	57,30	—	—	%
H_{11}	= 11	= 4,42	4,41	—	—	„
N	= 14	= 5,62	—	5,63	5,63	„
O_5	= 80	= 32,13	—	—	—	„
	249	100,00				

Ein beim Schütteln des aus Essigsäureanhydrid und Imidoäther erhaltenen Produktes mit Salzsäure übrig bleibendes Oel habe ich, da es mir kein einheitlicher Körper zu sein schien, nicht weiter untersucht.

Bei der Einwirkung von Methylamin und Aethylamin auf die salzsauren Imidoäther, welche in derselben Weise geschah, wie dies vom Phenylacetimidoäther beschrieben ist, erhielt ich die entsprechenden salzsauren Methyl- resp. Aethylamidine als dicke, ölartige Materien, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Da auch durch Zusatz von Natronlauge und Ausschütteln mit Aether die freien Basen nicht zu isoliren waren, habe ich die Verbindungen mit Platinchlorid versetzt und so in beiden Fällen die entsprechenden Platinsalze erhalten.

Die Analyse zeigte, dass beide nicht tetraalkylirte, sondern dialkylirte Amidine sind. Besonders erwähnen möchte ich indess hierbei, dass die Einwirkung

in der Kälte stattgefunden hatte. Ohne Zweifel wird man bei der Einwirkung primärer Amine auf salzsauren Iso- und Terephtalimidoäther in der Wärme und bei einem grossen Ueberschuss der betreffenden Amine auch hier tetraalkylirte Amidine erhalten. Die Analyse der Diäthyl- und Dimethyl-Amidin-Platinchloride lieferte folgende Resultate:

a) 1) 0,3050 gr. des aus $C_2H_5.NH_2$,

$$C_6H_4.\left(C\begin{matrix}NH\\OC_2H_5\end{matrix}\right)_2.2\,HCl \text{ und } PtCl_4$$

erhaltenen und bei 100° C. getrockneten Doppelsalzes hinterliessen beim Glühen 0,0935 Pt = 30,66 %.

2) 0,4170 gr. derselben Substanz gaben 0,3420 CO_2 = 0,09327 C = 22,37 % und 0,1360 H_2O = 0,01511 H = 3,62 %.

$C_6H_4<\begin{matrix}C\leqslant\begin{matrix}NH\\NHC_2H_5\end{matrix}\\C\leqslant\begin{matrix}NHC_2H_5\\NH\end{matrix}\end{matrix}.2\,HCl.PtCl_4$

	Theorie für		Versuch		
			I	II	
C_{12}	= 144	= 22,95	—	22,37	%
H_{20}	= 20	= 3,19	—	3,62	„
N_4	= 56	= 8,92	—	—	„
Cl_6	= 213	= 33,94	—	—	„
Pt	= 194,5	= 31,00	30,66	—	„
	627,5	100,00			

b) 0,3712 gr. des aus CH_3NH_2,

$$C_6H_4\left(C\begin{matrix}NH\\OC_2H_5\end{matrix}\right)_2.2\,HCl \text{ und } PtCl_4$$

erhaltenen und bei 100° C. getrockneten Doppelsalzes hinterliessen beim Glühen 0,1206 gr. Pt = 32,49 %.

	Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4 \begin{cases} C \leqslant NH \\ C \leqslant NH\,CH_3 \end{cases} \cdot 2\,HCl.PtCl_4$		
	Pt = 32,44	32,49 %.

Das bei der Einwirkung von Dimethylamin auf die Imidoäther erhaltene Reactionsprodukt zeigte ebenfalls keine Neigung zur Krystallisation. Auch hier liess sich durch Natronlauge und Aether keine Base ausziehen, und da selbst das Platinsalz bei monatelangem Stehen im Trockenraum nicht krystallisirte, sondern nach dieser Zeit in eine durchsichtige gelbrothe Harzmasse übergegangen war, so wurde hier von einer Analyse Abstand genommen.

Die vorstehende Untersuchung wurde während des Jahres 1883 im chemischen Laboratorium der Königl. Thierarzneischule zu Berlin auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. PINNER ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle dem Herrn Professor PINNER für das meiner Arbeit dargebrachte Interesse und für die wohlwollende Unterstützung bei meinen Studien meinen tief gefühlten Dank auszusprechen.